UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
MAR 27 '53

EXPERIENTIA

EST EXPERIENTIA SCIENTIA PARACELSUS

REVUE MENSUELLE DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES
MONATSSCHRIFT FÜR DAS GESAMTE GEBIET DER NATURWISSENSCHAFT
RIVISTA MENSILE DI SCIENZE PURE E APPLICATE
MONTHLY JOURNAL OF PURE AND APPLIED SCIENCE

Editores:
R. MATTHEY · A. v. MURALT · L. RUZICKA · J. WEIGLE
Lausanne Bern Zürich Genève-Pasadena

Redactor: H. MISLIN, Basel

VERLAG BIRKHÄUSER AG. · BASEL 10
SUISSE — SCHWEIZ — SVIZZERA — SWITZERLAND

SOMMAIRE - INHALT - SOMMARIO - CONTENTS

H. KUHN: Chemische Bindung und Zustände von Elektronen in Molekülen 41

Brèves communications - Kurze Mitteilungen - Brevi comunicazioni - Brief Reports

J. WEISS: The Autoxidation of Ferrous Ions in Aqueous Solution 61
F. SONDHEIMER and G. ROSENKRANZ: Steroids XL. The Oxidation of Unsaturated Steroidal Alcohols with Manganese Dioxide 62
V. BRUCKNER, J. KOVÁCS, K. KOVÁCS und H. NAGY: Über die Struktur der nativen D-Polyglutaminsäure 63
L. ANYAS-WEISZ: Über die Reinigung von Pektinase 64
ELISABETH GOLDSCHMIDT: Chromosome Numbers and Sex Mechanism in Euphyllopods 65
E. GRUNDMANN: N-Lost (N-mustard-) Wirkung und chromonemaler Spiralisationsgrad 66
F. S. SJÖSTRAND: The Lamellated Structure of the Nerve Myelin Sheath as Revealed by High Resolution Electron Microscopy 68
H. BORNSTEIN und F. KREJCI: Die Intensitätsfunktion der Cochlearpotentiale nach intravitalem und postmortalem akustischen Trauma 69
G. MALYOTH†, H. W. STEIN, E. HÖRMANN und R. SCHULER: Papierchromatographische Untersuchungen von Frauenmilch, Kuhmilch und Rattenmilch 70
J. J. DUYVENÉ DE WIT: Factors Affecting Ovipositor Development in the Female Bitterling (*Rhodeus amarus* Bloch) 71
ELVIRA MARDONES, R. IGLESIAS, S. BRUZZONE, F. FUENZALIDA, and A. LIPSCHUTZ: Pregnenolone and Δ^{16}-Dehydropregnenolone in Work with Oestrogen-induced Abdominal Fibroids 72

Nouveaux livres - Buchbesprechungen - Recensioni - Reviews

Symmetry. By Hermann Weyl (Princeton University Press, 1952) (Ref. K.-F. Moppert) 73
Statistical Methods for Chemists. By W. J. Youden (John Wiley & Sons, New York and Chapmann & Hall, London, 1951) (Ref. R. Borth) 74
Annual Reports on the Progress of Chemistry for 1949. Issued by the Chemical Society London, 1950) (Ref. K. Bernhard) 74
Die Röntgenbildanalyse. Von Erich Saupe† (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1949) (Ref. H. Deue!) 74

Informations - Informationen - Informazioni - Notes

Studiorum progressus: C. C. LINDEGREN: Concepts of Gene-Structure and Gene-Action Derived from Tetrad Analysis of Saccharomyces 75
Societates – Congressus 80

EXPERIENTIA

L'Experientia publiera:

1. des *articles originaux* sur les récentes recherches scientifiques écrits dans une des langues principales;
2. de *brèves communications;*
3. informera ses lecteurs des événements marquants de la vie scientifique, donnera des *comptes rendus concernant les récentes publications, les congrès et les assemblées.*

Die Experientia stellt sich die Aufgabe:

1. durch *zusammenfassende Originalartikel* in einer der wissenschaftlichen Hauptsprachen von Autoren aus verschiedenen Ländern über Forschungsergebnisse berichten zu lassen, die im Vordergrund des Interesses stehen;
2. kurze *Mitteilungen* aufzunehmen;
3. durch Besprechung neuerschienener *Bücher*, durch Referate über *Kongresse* und *Versammlungen* sowie durch andere Mitteilungen über die bedeutendsten Ereignisse des naturwissenschaftlichen Lebens zu informieren.

Experientia si propone di pubblicare:

1. *articoli originali riassuntivi*, in una delle principali lingue usate dalla scienza, ad opera di autori di diversi paesi, su risultati scientifici di grande interesse;
2. *brevi comunicazioni;*
3. *recensioni di nuovi libri, relazioni di congressi e riunioni*, come pure altre comunicazioni su importanti avvenimenti nel campo delle scienze naturali.

The aim of Experientia is:

1. to publish comprehensive articles embodying the results of recent scientific research. These will be written in one of the principal scientific languages and contributed by authors in various countries;
2. to publish *brief reports;*
3. to give information about the most important events in natura, science by means of *reviews of the latest books, reports on congresses and meetings*, as well as through other communications.

EXPER.

L'Experientia paraît e 15 de chaque mois. Vente et abonnement dans toutes les librairies suisses et étrangères, ou directement chez l'éditeur. Abonnement pour un an Fr. 32.– pour la Suisse; pour l'étranger fr. 38.–. Ces prix s'entendent en francs suisses.
Adresser toute correspondance touchant la rédaction de l'Experientia exclusivement à l'éditeur soussigné.
Dernier délai d'admission pour les manuscrits: 35 jours avant la parution, c'est-à-dire le 10 du mois pour le numéro du mois suivant.
Les auteurs recevront gratuitement, s'ils le désirent, 50 tirés à part de format 14,5 sur 21 cm, sans couverture. Pour le prix d'un nombre plus grand et pour la couverture s'adresser à l'éditeur. Les tirages à part doivent être commandés *avant* l'impression du périodique.
Prix pour les annonces: $^1/_1$ page fr. 220.–, ½ page fr. 132.–, ¼ page fr. 77.–. Placements spéciaux: prix sur demande. Demandes à l'éditeur.
L'Experientia est imprimée en Suisse.

Editions Birkhæuser S.A., Bâle 10 (Suisse), Elisabethenstrasse 15
Tél. 49800; adresse télégraphique: Edita Bâle

Die Experientia erscheint am 15. jedes Monats und kann im In- und Auslande durch jede Buchhandlung oder direkt vom Verlag bezogen werden. In Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Italien, Luxemburg, Marokko, Norwegen, Portugal, Schweden und der Tschechoslowakei nehmen auch die Postämter Bestellungen entgegen.
Der Abonnementspreis beträgt in der Schweiz Fr. 32.–, im Ausland sFr. 38.–.
Alle Zuschriften an die Redaktion sind ausschliesslich an den Verlag zu richten. Redaktionsschluss 35 Tage vor Erscheinungstermin, das heisst am 10. des Monats für den folgenden Monat.
Die Autoren erhalten auf Wunsch 50 Gratisseparata im Format 14,5 ×21 cm, ohne Umschlag. Die Kosten für weitere Separata und für Umschläge sind beim Verlag zu erfragen. Separata sind *vor* dem Druck der Zeitschrift zu bestellen.
Insertionspreise: $^1/_1$ Seite Fr. 220.–, ½ Seite Fr. 132.–, ¼ Seite Fr. 77.–; für Vorzugsseiten besondere Vereinbarung. Inseratenannahme durch den Verlag.
Die Experientia wird in der Schweiz gedruckt.

Verlag Birkhäuser AG., Basel 10 (Schweiz), Elisabethenstrasse 15
Tel. 49800; Telegrammadresse: Edita Basel

Experientia esce a 15 di ogni mese e può esser richiesta ad ogni libreria svizzera o estera, o anche direttamente alla casa editrice. L'abbonamento annuo è di fr. 32.– per la Svizzera; all'estero fr. 38.–. I prezzi vanno intesi valuta svizzera.
Tutti gli invii alla redazione di Experientia vanno indirizzati esclusivamente alla sottoindicata casa editrice.
La redazione di ogni fascicolo si chiude 35 giorni prima del termine di pubblicazione, cioè al 10 del mese, per il mese seguente.
Gli autori ricevono, su desiderio, 50 estratti del formato 14,5 ×21 cm, senza copertina. Il prezzo degli estratti in più e della copertina viene indicato, su richiesta, dalla casa editrice. Gli estratti vanno ordinati *prima* della stampa della Rivista.
Prezzi per annunci: $^1/_1$ pag. fr. 220.–, ½ pag. fr. 132.–, ¼ pag. fr. 77.–; per pagine speciali, accordi da stabilire. Gli annunci sono da inviare alla casa editrice.
Experientia si stampa in Isvizzera.

Casa editrice Birkhæuser S.A., Basilea 10 (Svizzera), Elisabethenstr. 15
Tel. 49800; Indirizzo telegrammi: Edita Basilea

Experientia is published on the 15th of every month and can be obtained in any country through the booksellers or from the publishers. The annual subscription price by inland mail is fr. 32.–; other countries fr. 38.–. Prices in Swiss currency. All communications to the editors should be addressed to the publishers. All manuscripts for publication in a given number must be in the hands of the publishers on the 10th of the preceding month.
The authors receive, on request, 50 reprints 14,5 ×21 cm without cover free of charge. For the prices of additional reprints and covers, inquiries should be addressed to the publishers. Reprints must be ordered *before* the number is printed.
Prices for advertising: $^1/_1$ page fr. 220.–, ½ page fr. 132.–, ¼ page fr. 77.–. Advertisements should be sent to the publishers.

Published by Birkhäuser Ltd., Basle 10 (Switzerland), Elisabethenstr. 15
Phone 49800; Telegrams: Edita Basle

Printed in Switzerland / E. Birkhäuser & Cie., Basel

Verzeichnis der Inserenten – Liste des annonceurs – List of Advertisers – Experientia IX/2

Verlag Birkhäuser AG., Basel
CIBA AG., Basel
Ganz & Co., Zürich
E. Mettler, Zürich 1
Ozalid AG., Zürich
Sandoz AG., Basel
Sauter AG., Basel
Steiner & Co., Basel

EXPERIENTIA

Vol. I–VIII
1945–1952

Von diesen sind zur Zeit noch lieferbar:
Vol. I (komplett 9 Hefte) sFr. 28.50
Vol. IV, V. VI, VIII (kompl. je 12 Hefte) je sFr. 38.–
(Porto nach dem Ausland inbegriffen)

Von Vol. II sind nur die Hefte 1, 2, 3, 4, 5, 8 von Vol. III nur die Hefte 1, 2, 8, 9, 10, 11, 12 erhältlich zu je sFr. 3.50 plus Porto

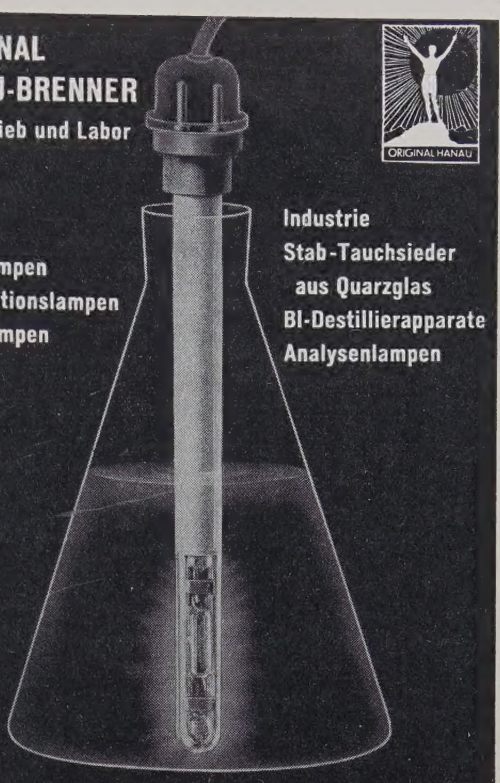
Die fehlenden Hefte werden sukzessive nachgedruckt

Zu beziehen durch die Buchhandlungen

VERLAG BIRKHÄUSER · BASEL

ORIGINAL HANAU-BRENNER
für Betrieb und Labor

ORIGINAL HANAU

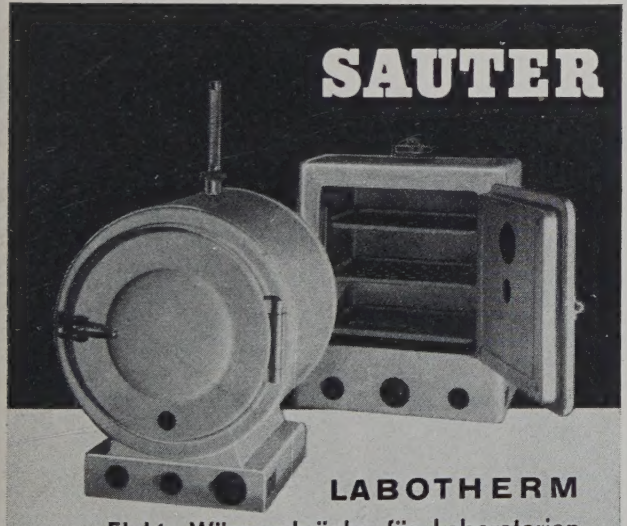


Labor
Tauchlampen
Sterilisationslampen
Flutexlampen

Industrie
Stab-Tauchsieder
aus Quarzglas
BI-Destillierapparate
Analysenlampen

OZALID AG ZÜRICH
Flaschengasse 5 Telephon (051) 24 47 57

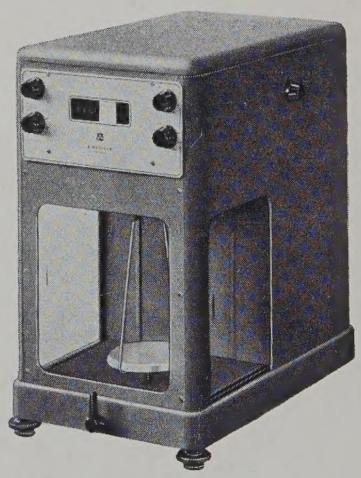
SAUTER



LABOTHERM
Elektr. Wärmeschränke für Laboratorien

Prüfschränke für Farben und Lacke
Härteprüfung von Kunststoffen
Dichte - Feuchtigkeit - Säuregehaltprüfungen, Vorwärmung u.s.w.
Trockenschränke, Sterilisatoren
Brut- und Labschränke, Vakuumschränke

FR. SAUTER A.G.,
FABRIK ELEKTRISCHER APPARATE, BASEL



Mit der **METTLER**-Analysenwaage
arbeiten Sie schneller, sicherer und genauer

Verlangen Sie Offerte
oder unverbindliche Demonstration
der verschiedenen Typen.

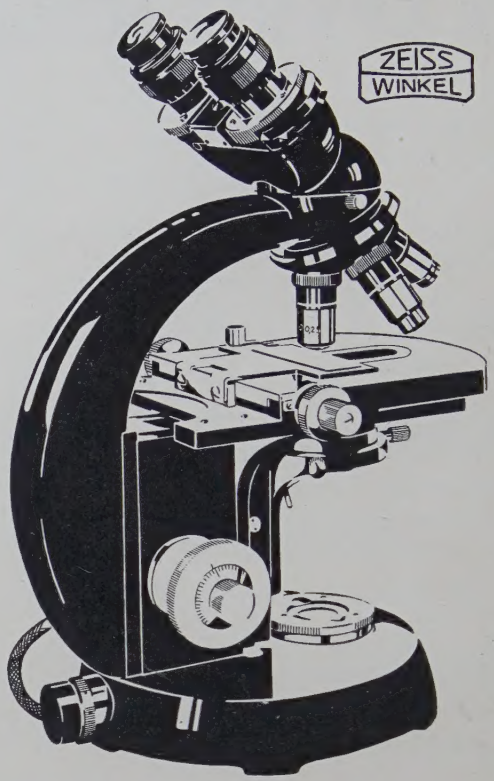
E. METTLER
Zürich 1

Fabrik für Analysenwaagen
Pelikanstrasse 19, Telephon 25 25 70

NEUES **ZEISS**-WINKEL STANDARD-MIKROSKOP GF 525

Das Ergebnis einer hundertjährigen Tradition !

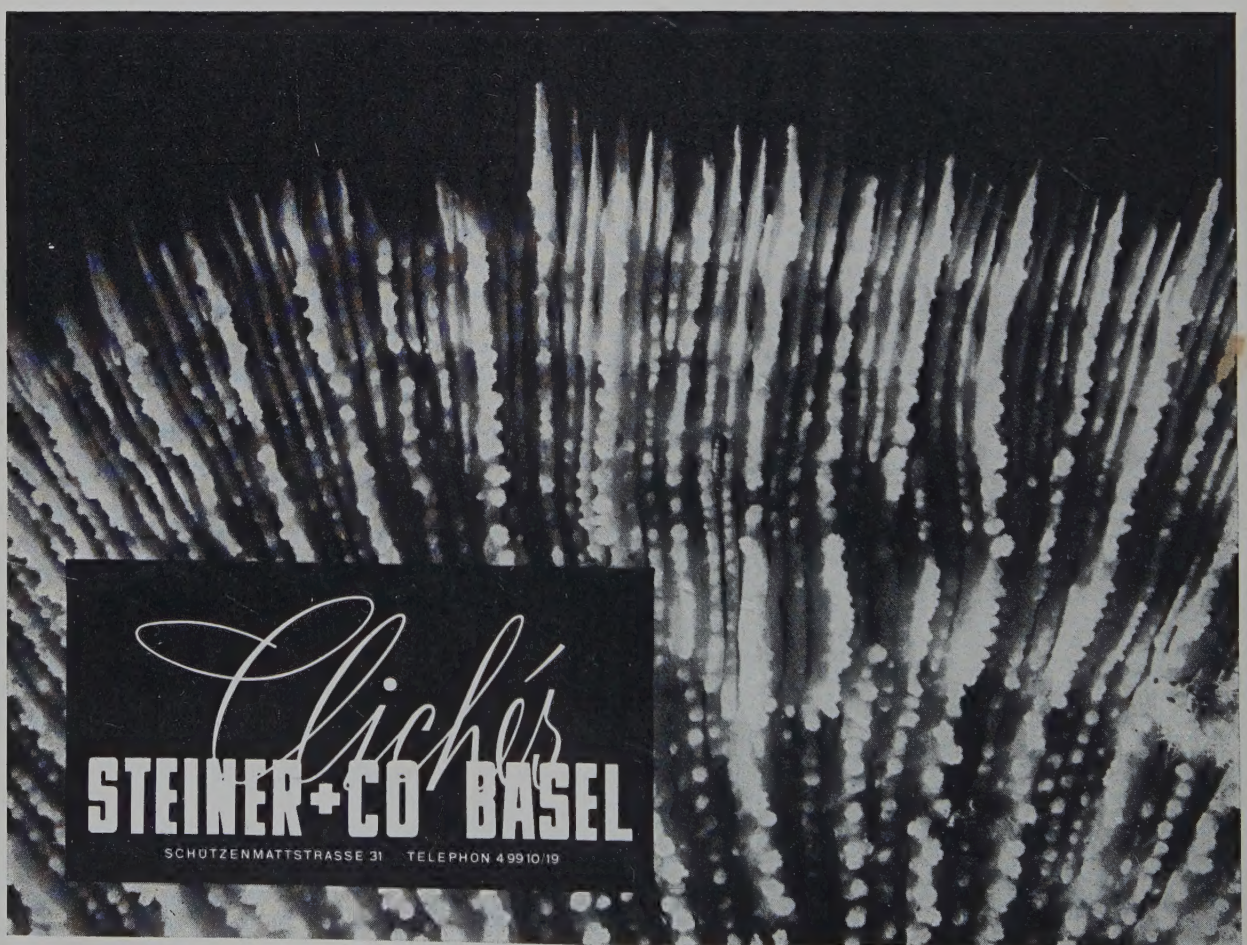
- Lichtstarke Einbaubeleuchtung (Köhlersches Prinzip) für subjektive Beobachtung und Mikrophotographie
- Tiefliegende, koaxial gelagerte Triebknöpfe für Grob- und Feineinstellung
- Grosser Kreuztisch mit koaxial gelagerten, links- und rechtsseitig angebrachten Triebknöpfen
- Vollkommener Präparatschutz durch gefederte Fassung der Objektive
- Vergrösserungswechsler für die Okulare (ohne Okularwechsel)
- Vereinigter Hellfeld-Phasenkontrast-Dunkelfeld-Kondensor
- Neue Achromate und Neofluare mit dezimalgeometrischer Abstufung der Vergrösserungen



Auskunft und Vorführung durch die Generalvertretung für die Schweiz:

GANZ & Co Zürich

BAHNHOFSTR. 40
TEL. (051) 23 97 73



EXPERIENTIA

Vol. IX - Fasc. 2 Pag. 41–80 15. II. 1953

Chemische Bindung und Zustände von Elektronen in Molekülen[1]

Von HANS KUHN[2], Basel

Nachdem HEITLER und LONDON 1927 auf der Grundlage der Quantentheorie eine Deutung für die gegenseitige Bindung der Atome im Wasserstoffmolekül gegeben hatten, gelangten insbesondere SLATER, PAULING, HÜCKEL, HUND, MULLIKEN und LENNARD-JONES zu einer quantenmechanischen Deutung von Valenzwinkelung und Bindungszuständen in komplizierteren Molekülen. Die Ergebnisse jener Untersuchungen sind in einer Reihe ausgezeichneter Darstellungen zusammengefasst worden[3]. In neuerer Zeit haben sich gewisse Gesichtspunkte ergeben, die zu einer Vereinfachung der Betrachtungsweise, insbesondere im Falle der ungesättigten Verbindungen, führen[4]. In teilweiser Anlehnung an diese neueren Gesichtspunkte versuchen wir im nachstehenden, die Frage nach den Zuständen von Elektronen in Molekülen in einer dem Nichtphysiker zugänglichen Form darzustellen; aus dem letzteren Grund geben wir in den ersten Abschnitten einige Grundbegriffe der Quantentheorie wieder.

Bekanntlich kann auf Grund der *klassischen Mechanik* das dynamische Verhalten makroskopischer Körper erklärt, das heisst auf gewisse nicht näher begründbare Annahmen, die Postulate der klassischen Mechanik, zurückgeführt werden. In entsprechender Weise kann auf Grund der *Quantentheorie* das Zustandekommen und die Eigenschaften der uns bekannten Atome und Moleküle im Prinzip erklärt, das heisst auf die wenigen Postulate dieser Theorie zurückgeführt werden.

Bei Anwendungen der *klassischen Mechanik* auf kompliziertere Systeme treten schon Schwierigkeiten mathematischer Art auf. Beispielsweise lässt sich das hydrodynamische Verhalten der einzelnen Teile einer strömenden Flüssigkeit auf Grund der Postulate der klassischen Mechanik nicht exakt ermitteln, da die auftretenden mathematischen Probleme nicht überbrückt werden können. Erst unter Herbeiziehung von plausibel erscheinenden, jedoch nicht exakt gültigen, vereinfachenden Annahmen (Modellvorstellungen) gelingt es, eine ungefähre Beschreibung des tatsächlichen Sachverhalts zu gewinnen. Eine ganz entsprechende Situation wird bei Anwendungen der *Quantentheorie* zur Ermittlung der Zustände von Elektronen in Molekülen angetroffen, und man gewinnt daher nur ein rohes Bild über diese Zustände.

In den Abschnitten 3, 5, 6 und 7 wird veranschaulicht, wie man zu einem solchen Bild gelangen kann. In den Abschnitten 1, 2 und 4 werden die Begriffe betrachtet, in welchen die für das folgende wichtigen Postulate der Quantentheorie enthalten sind. Es sind dies die Begriffe der *Wellen-Partikel-Dualität* von Elektronen, des *Variationsprinzips*, des *Pauli-Prinzips* und der *Orthogonalitätsrelation*[1].

1. *Wellen-Partikel-Dualität der Elektronen*

a) *Laufende Elektronenwellen.* Die Wellen-Partikel-Dualität stellt eine erstaunliche Eigenschaft der Materie, speziell der Elektronen, dar. Ein Elektron ist seit Ende des letzten Jahrhunderts als Partikel bekannt, das heisst, eine Vielfalt von Versuchsergebnissen konnte dadurch gedeutet werden, dass man die Existenz von Teilchen ganz bestimmter Masse

$$m = 9{,}107 \cdot 10^{-28}\ g$$

und ganz bestimmter elektrischer Ladung

$$e_0 = 4{,}802 \cdot 10^{-10}\ \text{abs. el. st. E.}$$

voraussetzte, die sich nach den Gesetzen der klassischen Mechanik verhalten, also so, wie es an makroskopischen Körpern beobachtet worden war. Solche Elektronen können aus einer Elektronenquelle mit ganz bestimmter Geschwindigkeit v ausgeschossen werden. (Die Elektronenquelle kann etwa aus einem Glühdraht

[1] Nach einem Vortrag, gehalten vor der Chemischen Gesellschaft in Zürich am 30. Januar 1952.

[2] Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

[3] H. EYRING, J. WALTER und G. E. KIMBALL, *Quantum Chemistry* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1944). – L. PAULING und E. B. WILSON, *Introduction to Quantum Mechanics* (McGraw-Hill Book Cie. Inc., New York, 1935). – E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. *43*, 752, 827 (1937). – W. HEITLER, *Elementary Wave Mechanics* (Clarendon Press, Oxford, 1945). – C. A. COULSON, Quarterly Rev. *1*, 144 (1947).

[4] Näheres hierüber siehe unten, Abschnitte 6 und 7.

[1] Üblicherweise werden die Schrödinger-Gleichung nebst Hilfsannahmen und das Pauli-Prinzip als Postulate der Quantentheorie vorgegeben; das Variationsprinzip und die Orthogonalitätsrelation erscheinen dann als Theoreme. In der hier gegebenen elementaren Darstellung haben wir es vorgezogen, auf die direkte Einführung der Schrödinger-Gleichung zu verzichten und das Variationsprinzip und die Orthogonalitätsrelation neben dem Pauliprinzip als Postulate vorzugeben.

bestehen, von welchem die Elektronen verdampft werden, und einer Beschleunigungsvorrichtung, mit der sie durch ein elektrisches Feld auf eine bestimmte Geschwindigkeit gebracht werden.) Die von einer Elektronenquelle Q ausgeschossenen Elektronen kann man auf eine Photoplatte S aufprallen lassen, wo das Auftreffen jedes einzelnen Elektrons durch die Schwärzung, welche an der Einschußstelle auftritt, registriert werden kann, oder auf einen Fluoreszenzschirm, auf welchem die Einschußstelle durch einen Lichtblitz sichtbar wird.

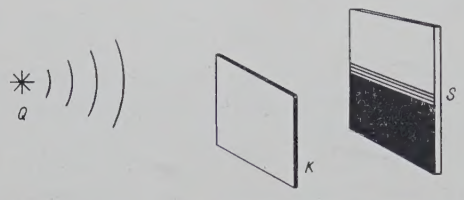


Abb. 1. Beugung von Elektronenwellen an einer Kante.

Wird nun ein für Elektronen undurchlässiger Körper K zwischen Elektronenquelle Q und Schirm S eingeschoben, so entsteht auf dem Schirm ein Schattenriss, wie dies für geradlinig sich fortpflanzende Geschosse zu erwarten ist. Führt man aber diesen Versuch sehr sorgfältig durch[1], indem man sich bemüht, die Ausdehnung der Elektronenquelle genügend klein zu bemessen, so beobachtet man, dass der Schattenrand nicht scharf ist, wie es für Elektronenteilchen, die, ähnlich Gewehrkugeln, den Gesetzen der klassischen Mechanik folgen, erwartet werden müsste. Vielmehr treten parallel zum Schattenrand helle und dunkle Streifen auf (Abb. 1), also Zonen, wo die Elektronen häufiger auftreffen, und andere Stellen, wo sie seltener hingelangen.

Eine ganz entsprechende Erscheinung stellt man fest, wenn man den analogen Versuch mit Wellen durchführt, die an der Stelle Q erzeugt und durch den Damm K gestört werden. Es entstehen hinter dem Damm Zonen, wo sich die Wellen gegenseitig durch Interferenz abschwächen, andere Stellen, wo sie sich verstärken. Die beschriebenen Streifen müssen also als Interferenzerscheinung gedeutet werden, eine Erscheinung, wie sie für alle Arten von Wellen, zum Beispiel Oberflächewellen von Wasser, charakteristisch ist. Eine Reihe weiterer Versuche von DAVISSON, GERMER und THOMSON[1], die zeitlich früher als der beschriebene Versuch durchgeführt wurden, fielen analog aus wie dieser. Auf Grund dieser experimentellen Ergebnisse gelangte man zu der Überzeugung, dass den Elektronen, neben ihrer Partikelnatur, Wellennatur zuzuschreiben sei. Es kann zwar immer nur das Auftreffen von Elektronenteilchen registriert werden; um zu einer Deutung für das Auftreten des Interferenzbildes zu gelangen, das auf dem Fluoreszenzschirm beobachtet wird, muss aber angenommen werden, dass von der Elektronenquelle Elektronen*wellen* ausgehen. Diese Elektronenwellen bestimmen die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein ausgesandtes Elektron an einer herausgegriffenen Stelle des Schirms als Teilchen registriert werden kann. Um das Interferenzbild quantitativ zu deuten, haben wir der Materiewelle eine Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{m\,v} \quad \text{(de Broglie-Wellenlänge)} \tag{1}$$

zuzuschreiben und ferner die Annahme zugrunde zu legen, dass die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an einer herausgegriffenen Stelle des Schirms zu finden, proportional dem Quadrat der Amplitude der so postulierten Elektronenwelle ist. Die in (1) auftretende Grösse h, das Plancksche Wirkungsquantum, ist eine Naturkonstante, die den Wert $6{,}624 \cdot 10^{-27}$ erg·s besitzt; m und v sind, wie erwähnt, Masse und Geschwindigkeit des Elektrons.

b) *Stehende Elektronenwellen.* In Atomen und Molekülen bilden sich nicht wie in dem beschriebenen Versuch laufende, sondern stehende Elektronenwellen aus, deren Eigenschaften im folgenden betrachtet werden sollen. Um einen besseren Überblick über die komplizierteren Elektronenzustände in Molekülen zu erhalten, seien vorerst die Eigenschaften von stehenden Elektronenwellen einfacherer Art betrachtet, wie sie sich etwa zwischen parallelen Wänden oder im Innern von Kästen ausbilden.

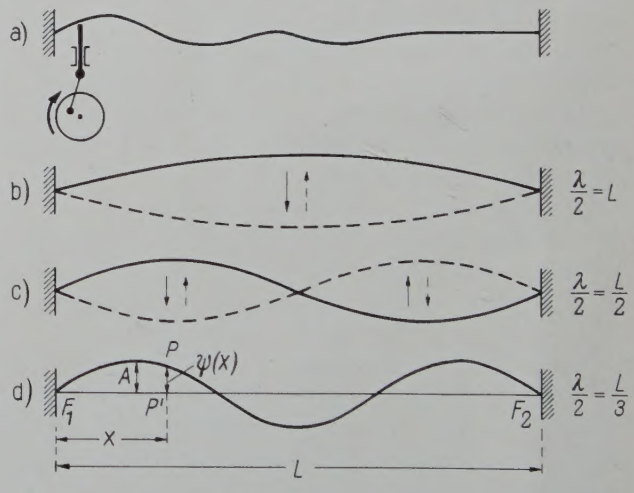


Abb. 2. Ausbildung stehender Wellen entlang einer gespannten Saite.

Die Eigenschaften stehender Wellen kann man sich etwa an Hand der Schwingungszustände einer gespannten Saite vergegenwärtigen. Werden an einer Saite periodische Störungen hervorgebracht (Abb. 2*a*), so bilden sich laufende Wellen aus, die an den Enden reflektiert werden. Im allgemeinen stören sich Primärwelle und reflektierte Wellen, und nur bei Erregung mit ganz bestimmten Frequenzen verstärken sie sich unter Ausbildung stehender Wellen. Solche stehenden

[1] H. BOERSCH, Phys. Z. *44*, 202 (1943). – Näheres über Elektroneninterferenzen siehe M. VON LAUE, *Materiewellen und ihre Interferenzen* (Akademischer Verlag Becker und Erler, Leipzig 1944).

Wellen stellen sich ein, wenn die halbe Wellenlänge $\lambda/2$ (Strecke zwischen zwei aufeinanderfolgenden Knoten) entweder gleich der Länge L der Saite (Abb. 2*b*) oder gleich $L/2$ (Abb. 2*c*) oder gleich $L/3$ (Abb. 2*d*) oder allgemein gleich L/n ist, wobei n eine ganze Zahl darstellt. Die Wellenlänge λ ist also im Falle stationärer Schwingungszustände der Saite gegeben durch die Beziehung

$$\lambda = \frac{2L}{n} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{2}$$

Die Schwingungsamplitude $\psi(x)$ eines Punktes P (Abb. 2*d*) der Saite, dessen Gleichgewichtslage P' in einem Abstande x vom Fixpunkt F_1 liegt, ist gleich

$$\psi(x) = A \sin \pi \frac{x}{L} n \tag{3}$$

(A = Maximalamplitude in der Mitte eines Wellenbauches).

Betrachten wir nun ein Elektron, das sich zwischen zwei parallelen Wänden befindet und sich senkrecht auf die Wände zu bewegt. Die zugehörige Materiewelle wird an den Wänden reflektiert. Wie bei der schwingenden Saite tritt nur bei ganz bestimmten Wellenlängen Verstärkung von Primärwelle und reflektierten Wellen unter Ausbildung stehender Wellen ein. Nur solche Zustände des betrachteten Elektrons können sich aufrechterhalten, bei welchen sich stehende Wellen ausbilden. Die Elektronenwellenlänge kann also nicht beliebige Beträge annehmen, sondern nur Beträge, die der Bedingung (2) genügen, worin nun L den Abstand der beiden Wände darstellt. Da anderseits die Geschwindigkeit v des Elektrons mit der Wellenlänge λ durch die Beziehung (1) verknüpft ist, folgt, dass v nicht beliebige, sondern nur die durch Gleichsetzen von (1) und (2) sich ergebenden Werte

$$v = \frac{h}{m\lambda} = \frac{h}{m\,(2L/n)} = \frac{h\,n}{2\,m\,L}$$

annehmen kann. Die kinetische Energie des Elektrons besitzt demgemäss die ganz bestimmten Werte

$$E_{Kin} = \frac{m}{2} v^2 = \frac{m}{2}\left(\frac{h\,n}{2\,m\,L}\right)^2 = \frac{h^2 n^2}{8\,m\,L^2} \tag{4}$$
$$n = 1, 2, 3, \ldots$$

Denken wir uns nun ein Elektron, das im *Innern eines Würfels* der Kantenlänge L eingeschlossen sei und das sich in beliebiger Richtung bewege. Die zugehörige Elektronenwelle wird in diesem Fall an sechs Wänden reflektiert. Wie im oben betrachteten System werden sich nur unter ganz bestimmten Bedingungen stehende Wellen einstellen, das heisst, die Geschwindigkeit und damit die kinetische Energie des Elektrons kann nur ganz bestimmte Werte annehmen. Die Komponente der Materiewelle in jeder der drei Kantenrichtungen des Würfels wird wie im Falle der stehenden Wellen der Saite durch Gleichung (2) beschränkt und analog zu (4) wird

$$E_{Kin} = \frac{h^2}{8\,m\,L^2}\,(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$
$$n_x = 1, 2, 3, \ldots; \; n_y = 1, 2, 3, \ldots; \; n_z = 1, 2, 3, \ldots \tag{5}$$
(Elektron in würfelförmigem Hohlraum).

Nach Gleichung (5) kann das Elektron nicht die Energie Null annehmen; ein ruhendes Elektron im betrachteten Kasten kann also nicht existieren. Im energieärmsten Quantenzustand, in welchem nach Gleichung (5) das Elektron die kinetische Energie

$$\frac{h^2}{8\,m\,L^2}\,(1^2 + 1^2 + 1^2) = \frac{3\,h^2}{8\,m\,L^2}$$

besitzt, ist in jeder Kantenrichtung des Würfels eine Halbwelle ausgebildet (Abb. 3*a*). Die Amplitude der Materiewelle ist an der Kastenwand überall Null; in der Mitte des Kastens erreicht sie ihr Maximum. Nun ist nach Abschnitt 1a die Amplitude der Materiewelle ein Mass für die Häufigkeit, mit welcher das Elektron an der betreffenden Stelle angetroffen wird, indem das Quadrat dieser Amplitude der Aufenthaltswahrscheinlichkeit an jener Stelle proportional ist.

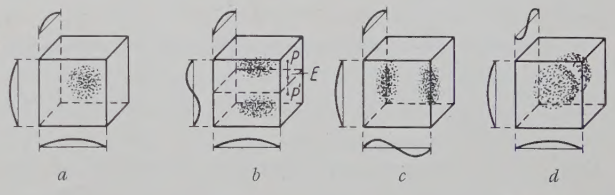


Abb. 3. Elektron in würfelförmigem Hohlraum. *a* energieärmster Quantenzustand. In jeder Kantenrichtung ist eine halbe Elektronenwelle zwischen gegenüberliegenden Kastenwänden ausgebildet. Aufenthaltswahrscheinlichkeit am grössten in der Mitte des Hohlraums. *b*, *c* und *d* zweitenergieärmste Quantenzustände. In zwei Kantenrichtungen sind Halbwellen, in der dritten Kantenrichtung ist eine ganze Welle zwischen gegenüberliegenden Kastenwänden ausgebildet. Es sind zwei Anhäufungsstellen der Elektronenwolke im Würfelinnern vorhanden.

Denken wir uns ein rechtwinkliges (x,y,z)-Koordinatensystem gelegt, dessen Ursprung in einer Ecke des Würfels liegt und dessen Achsen die Richtungen der Würfelkanten besitzen, und bezeichnen wir ferner mit $\psi(x, y, z)$ die Wellenfunktion (Schrödinger-Funktion) des Elektrons, das heisst die Funktion, welche die Amplitude der Materiewelle in Abhängigkeit vom Orte darstellt. Nach Abschnitt 1a ist die Wahrscheinlichkeit dW das Elektron in einem an der Stelle x, y, z liegenden Volumenelement der Grösse $d\Omega$ zu finden, proportional $[\psi(x, y, z)]^2$ und ferner proportional der Grösse $d\Omega$ dieses Volumenelements. Die *Wahrscheinlichkeitsdichte* $\varrho = dW/d\Omega$, das heisst die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem an der Stelle x, y, z gelegenen Volumen der Grösse Eins zu finden, ist daher proportional $[\psi(x, y, z)]^2$. In Abbildung 3*a* ist durch Punktschraffierung die Wahrscheinlichkeitsdichte ϱ des betrachteten Elektrons in Abhängigkeit vom Ort (die

«Wolke» des Elektrons) veranschaulicht. Man erkennt aus der Abbildung, dass ϱ in der Würfelmitte am grössten ist und gegen den Rand hin allmählich abnimmt.

Im nächstenergiereicheren Quantenzustand, den das Elektron annehmen kann, ist die kinetische Energie (5) gleich

$$\frac{h^2}{8\,m\,L^2}\,(1^2+1^2+2^2)=\frac{6\,h^2}{8\,m\,L^2},$$

also doppelt so gross wie im betrachteten energieärmsten Zustand. Wie dort stellen sich in zwei Kantenrichtungen Halbwellen zwischen gegenüberliegenden Kastenwänden ein; in der dritten Kantenrichtung ist dagegen eine ganze Welle ausgebildet. Es treten im Kasteninnern zwei Stellen auf, wo ψ^2 ein Maximum erreicht; demgemäss sind zwei Anhäufungsstellen der Elektronenwolke, das heisst zwei Gebiete mit besonders grosser Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons, vorhanden. Es sind drei Zustände dieser Art möglich (Abb. 3*b*, *c*, *d*), je nachdem ob die ganze Welle in einer ersten, zweiten oder der dritten Kantenrichtung des Würfels ausgebildet ist. Weitere, noch energiereichere Quantenzustände stellen sich ein, wenn in einer Kantenrichtung eine Halbwelle, in den beiden andern Kantenrichtungen dagegen ganze Wellen ausgebildet sind usw.

Allgemein ist im Falle eines Elektrons, das sich im Zustand mit den Quantenzahlen n_x, n_y, n_z [Gl. (5)] befindet, die Wellenfunktion analog zu (3) gegeben durch die Beziehung

$$\psi(x,y,z)=A\left(\sin\pi\frac{x}{L}n_x\right)\left(\sin\pi\frac{y}{L}n_y\right)\left(\sin\pi\frac{z}{L}n_z\right). \quad (6)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ϱ ist, wie gesagt, proportional ψ^2 und genügt zudem der Bedingung, dass die Wahrscheinlichkeit

$$\int_{\text{Raum}}\varrho\,d\Omega,$$

das Elektron irgendwo im Raum zu finden, gleich der Sicherheit, also gleich 1, ist. Es folgt daraus sowie auf Grund von (6):

$$\varrho=\frac{8}{L^3}\left(\sin\pi\frac{x}{L}n_x\right)^2\left(\sin\pi\frac{y}{L}n_y\right)^2\left(\sin\pi\frac{z}{L}n_z\right)^2. \quad (7)$$

Die Ausdrücke (6) und (7) beziehen sich auf das Gebiet *innerhalb* des Würfels; ausserhalb desselben sind ψ und ϱ gleich Null.

Man kann zeigen, dass zwischen zwei Wellenfunktionen ψ, die zu verschiedenen Quantenzuständen gehören, sich also in den Werten der Quantenzahlen n_x, n_y, n_z [Gl. (6)] unterscheiden, eine wichtige Beziehung, die *Orthogonalitätsrelation*, besteht, auf die wir in Abschnitt 4 zurückkommen werden. Bezeichnen wir die beiden Wellenfunktionen mit

$$\psi_{n_{x_1}\,n_{y_1}\,n_{z_1}} \quad \text{bzw.} \quad \psi_{n_{x_2}\,n_{y_2}\,n_{z_2}},$$

so sagt die Orthogonalitätsrelation aus, dass das Integral

$$\int_{\text{Raum}}\psi_{n_{x_1}\,n_{y_1}\,n_{z_1}}\,\psi_{n_{x_2}\,n_{y_2}\,n_{z_2}}\,d\Omega$$

den Wert Null besitze.

Man kann sich leicht überlegen, dass beispielsweise zwischen den Wellenfunktionen ψ_{111} bzw. ψ_{112} der Zustände in Abbildung 3*a* bzw. 3*b* die Orthogonalitätsrelation erfüllt ist. Betrachten wir einen Punkt P (Abb. 3*b*) im Innern des Würfels und gleichzeitig einen Punkt P', der nach Spiegelung von P an der Knotenebene E der Wellenfunktion ψ_{112} erreicht wird. Die Funktion ψ_{111} (Abb. 3*a*) ist in den Punkten P und P' je gleich gross; die Funktion ψ_{112} besitzt im Punkt P' denselben Absolutwert, aber entgegengesetztes Vorzeichen wie im Punkte P. Das Produkt $\psi_{111}\,\psi_{112}$ ist daher ebenfalls an den Stellen P und P' dem absoluten Wert nach je gleich gross, dem Vorzeichen nach verschieden. Der Beitrag, der von einem an der Stelle P liegenden Volumenelement zum Integral

$$\int_{\text{Raum}}\psi_{111}\,\psi_{112}\,d\Omega$$

beigesteuert wird, ist also gleich dem Beitrag mit anderem Vorzeichen, der von einem gleich grossen, an der Stelle P' liegenden Volumenelement geliefert wird; die beiden Anteile kompensieren sich also gegenseitig. Entsprechendes gilt für die Beiträge sämtlicher andern Volumenelemente im Würfelinnern, so dass die Summe dieser Beiträge, das heisst das Integral

$$\int_{\text{Raum}}\psi_{111}\,\psi_{112}\,d\Omega$$

ebenfalls den Wert Null besitzen muss.

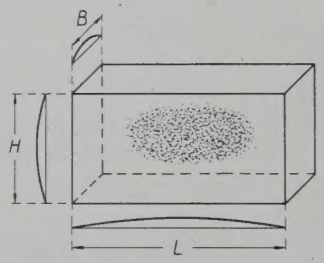


Abb. 4. Elektron im Innern eines quaderförmigen Hohlraums. Energieärmster Quantenzustand.

Ganz analoge Quantenzustände stellen sich im Innern eines quaderförmigen Hohlraums ein. In Abbildung 4 ist der energieärmste Zustand angedeutet, der sich in einem solchen Fall ergibt. Die Energie der verschiedenen Zustände ist durch die zu (5) analoge Beziehung

$$E_{Kin}=\frac{h^2}{8\,m}\left(\frac{n_L^2}{L^2}+\frac{n_B^2}{B^2}+\frac{n_H^2}{H^2}\right) \quad (8)$$

$n_L=1,2,3,\ldots;\quad n_B=1,2,3,\ldots;\quad n_H=1,2,3,\ldots$

(Elektron in quaderförmigem Hohlraum)

gegeben. Darin stellen L, B und H Länge, Breite und Höhe des Quaderkastens dar.

2. *Variationsmethode, erläutert am Beispiel des Wasserstoffatoms*

a) *Problemstellung.* Die im folgenden zu betrachtende Variationsmethode stellt ein Näherungsverfahren dar, das bei praktisch genommen allen Anwendungen der Quantentheorie auf chemische Probleme benützt werden muss. Das Wesen dieser Methode kann man sich am Beispiel des besonders einfach gebauten Wasser-

stoffatoms veranschaulichen. Dieses Atom besteht aus einem schweren, positiv elektrisch geladenen Proton und dem leichten Elektron, das sich im Coulombschen Anziehungsfeld des Protons befindet, sich also offenbar in der Umgebung des Protons aufhält.

Die Wellenfunktion ψ des Elektrons des Wasserstoffatoms im Normalzustand bzw. die durch diese Wellenfunktion bestimmte Gestalt ϱ der Elektronenwolke ist auf Grund des vorangehenden zunächst völlig unbekannt. Man könnte sich denken, dass die Wolke dieses Elektrons eine frei nach Phantasie gewählte einfachere oder kompliziertere Gestalt (beispielsweise eine der in Abbildung 5 angedeuteten, vollständig willkürlich angenommenen Gestalten *a* bis *g*) aufweist.

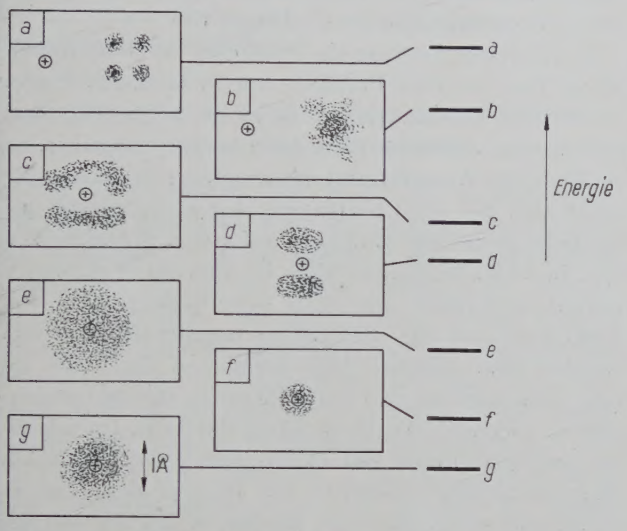


Abb. 5. Zur Erläuterung der Variationsmethode am Beispiel des Wasserstoffatoms. *a* bis *f* Verschiedene Phantasiewolken (Testfunktionen). *g* Tatsächlich physikalisch realisierte Wolke des Elektrons. – Jedem Phantasiesystem sowie dem tatsächlich verwirklichten System ist eine durch die Gestalt der Elektronenwolke bestimmte Energie zuzuordnen (Energieniveaus *a* bis *g*). Je weniger sich das angenommene System vom tatsächlich realisierten Wasserstoffatom unterscheidet (das heisst, je ähnlicher die fiktive Elektronenwolke der tatsächlich verwirklichten Wolke ist), um so kleiner ist die dem System zuzuschreibende Energie. Dem physikalisch realisierten System *g* ist von allen denkbaren Systemen die kleinste Energie zuzuordnen (Energieniveau *g* liegt tiefer als Niveaus *a* bis *f*).

Es wäre nun von Interesse, ein Kriterium zu besitzen, welches erlauben würde, aus einer Anzahl solcher Phantasiedichtefunktionen (*Testfunktionen*) diejenige herauszufinden, die sich unter den betrachteten am wenigsten von der tatsächlich verwirklichten Dichtefunktion ϱ der Elektronenwolke des Wasserstoffatoms unterscheidet. Bei Kenntnis eines solchen Kriteriums könnte in der folgenden Weise eine brauchbare Näherung für die tatsächlich physikalisch realisierte Dichtefunktion ϱ gefunden werden: Man würde eine genügend grosse Anzahl möglichst geschickt gewählter Testfunktionen betrachten und könnte dann auf Grund dieses Kriteriums entscheiden, welche der ins Auge gefassten Testfunktionen die geeignetste sei; die so auserlesene Testfunktion würde sich dann offenbar nicht wesentlich von der tatsächlich realisierten Dichtefunktion ϱ des Elektrons unterscheiden. Die Quantentheorie liefert nun ein solches Kriterium im Variationsprinzip, der zweiten der eingangs erwähnten Grundannahmen dieser Theorie. Das angedeutete Vorgehen zur Auffindung einer brauchbaren Näherung der Dichtefunktion ϱ bezeichnet man als die Variationsmethode.

b) *Energie eines fiktiven Elektronenzustandes.* Im Fall jeder frei nach Phantasie gewählten Testfunktion kann die Energie ermittelt werden, die wir dem System zuzuordnen hätten, wenn die Wahrscheinlichkeitsdichtewolke des Elektrons tatsächlich die Gestalt besitzen würde, welche durch die gewählte Testfunktion vorgeschrieben wird. Die einem solchen Phantasiesystem zuzuordnende Energie setzt sich aus potentieller und kinetischer Energie zusammen. Die potentielle Energie des Elektrons im Anziehungsfeld des Kerns ist nach dem Coulombschen Gesetz im Mittel gleich

$$E_{pot} = -e_0^2\,\overline{(1/r)} = -e_0^2 \int_{\text{Raum}} (1/r)\,\varrho\,d\Omega, \qquad (9)$$

wobei $\overline{1/r}$ den Mittelwert des reziproken Wertes des Abstandes r des Elektrons vom Kern darstellt. $\overline{1/r}$ und damit E_{pot} ist durch die Gestalt der fiktiven Elektronenwolke bestimmt. Die mittlere kinetische Energie E_{kin}, die man dem Elektron in einem fiktiven Zustand zuzuschreiben hat, kann ebenfalls angegeben werden. Sie ist um so grösser, je kompakter die angenommene Elektronenwolke gestaltet ist. Dies erkennt man leicht im Spezialfall einer Testfunktion gemäss Abbildung 3. Die kinetische Energie, welche in diesem Fall durch Gleichung (5) gegeben ist, wird um so grösser, je kleiner die Elektronenwellenlänge ist, je geringer also die Abmessungen der Anhäufungsgebiete der Elektronenwolke sind[1].

Die so ermittelte Gesamtenergie $E_{pot} + E_{kin}$ ist im Falle der Systeme *a* bis *g* (Abb. 5) schematisch angedeutet (Energieniveaus *a* bis *g*). Wird der Energiemassstab so gewählt, dass einem System, bestehend aus Atomkern und weit davon entfernt gedachtem ruhendem Elektron, die Energie Null zuzuschreiben ist, so besitzt beispielsweise das fiktive System *a* positive Energie: Das Elektron befindet sich in grosser Entfernung vom Kern und die potentielle Energie ist daher nahezu Null; wir haben dem System dagegen noch eine gewisse positive kinetische Energie zuzuschreiben, deren Betrag um so grösser ist, je kompakter die angenommene Elektronenwolke ist. Den Systemen *e*, *f* und *g* haben wir dann negative Gesamtenergie zuzuschreiben, wenn wir annehmen, dass sich das Anhäufungsgebiet der Elektronenwolke im ersten Fall über etwa 2 Å, im

[1] Das einfache Postulat (1), das zur Ermittlung der kinetischen Energie des betrachteten fiktiven Elektronenzustandes verwendet wurde, bezieht sich auf den Spezialfall einer Kastentestfunktion. Im Falle anderer Testfunktionen ist ein verallgemeinertes Postulat zugrunde zu legen, auf dessen Wiedergabe hier verzichtet wird, da im folgenden fast ausschliesslich Kastentestfunktionen in Betracht gezogen werden.

zweiten Fall über etwa 0,5 Å und im dritten Fall über etwa 1 Å erstreckt: In allen drei Fällen befindet sich das Elektron im Mittel in Kernnähe; die potentielle Energie E_{pot} ist also gemäss Gleichung (9) negativ; den grössten (das heisst am schwächsten negativen) Wert besitzt sie bei *e*; beim Übergang von *e* nach *g* und weiter nach *f*, das heisst mit abnehmender Ausdehnung der Elektronenwolke, nimmt E_{pot} weiterhin ab. Die kinetische Energie E_{kin} wächst dagegen mit zunehmender Verkleinerung der Elektronenwolke, also beim Übergang von *e* nach *g* und weiter nach *f*, an. Die Gesamtenergie $E_{pot} + E_{kin}$ besitzt im Falle des Systems *g* den kleinsten Wert; bei *e* ist die kinetische Energie zwar klein, die potentielle Energie aber nur schwach negativ; beim Übergang von *e* nach *g* fällt die potentielle Energie stark ab, die kinetische Energie nimmt nur wenig zu, und damit sinkt die Gesamtenergie; schreiten wir dagegen weiter von *g* nach *f*, so fällt zwar die potentielle Energie weiterhin ab, die kinetische Energie nimmt aber in verstärktem Masse zu, so dass die Gesamtenergie nunmehr anwächst [nach Gl. (5) wächst nämlich E_{kin} umgekehrt proportional L^2 und damit umgekehrt proportional dem Durchmesser des Anhäufungsgebiets der Elektronenwolke an, während E_{pot} nach Gl. (9) nur umgekehrt proportional der ersten Potenz dieses Durchmessers abfällt].

c) *Variationsprinzip.* Das Variationsprinzip der Wellenmechanik sagt nun aus, dass *unter allen denkbaren Testfunktionen die tatsächlich physikalisch realisierte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion* ϱ *dadurch ausgezeichnet ist, dass dieser Funktion der kleinste Wert der Gesamtenergie* $E_{kin} + E_{pot}$ *zugeordnet werden muss.*

Je kleiner also die Energie ist, die wir einem Phantasiesystem zuzuschreiben haben, um so weniger wird sich dieses Phantasiesystem vom tatsächlich verwirklichten System unterscheiden. Unter den in Abbildung 5 angedeuteten Systemen wird also *g* dem physikalisch realisierten System des Wasserstoffatoms im Normalzustand am ähnlichsten sein.

Das Variationsprinzip stellt demgemäss ein Ökonomieprinzip dar, das den andern Ökonomieprinzipien, etwa dem bekannten Fermatschen Prinzip, an die Seite zu stellen ist. Nach dem Fermatschen Prinzip der geometrischen Optik schlägt ein Lichtstrahl, der von einem Punkt *A* nach Durchlaufen eines homogenen Mediums zu einem Punkt *B* gelangt, von allen an sich denkbaren Wegen den optisch kürzesten Weg, in diesem Fall die geradlinige Verbindungsstrecke der beiden Punkte, ein. Je kürzer ein versuchsweise angenommener Weg ist, um so weniger wird er sich vom tatsächlich eingeschlagenen Weg unterscheiden. Dem optischen Weg im Fermatschen Prinzip entspricht die Energie im Variationsprinzip: Genau wie der Lichtstrahl den kürzesten Weg einschlägt, wird von der Natur diejenige Wahrscheinlichkeitsdichtewolke verwirklicht, welche dem Zustand entspricht, bei dem das Elektron den kleinsten Wert der Energie annehmen kann.

Im Spezialfall des Wasserstoffatoms lässt sich nicht nur das Problem lösen, aus einer beschränkten Zahl ins Auge gefasster Funktionen die als Testfunktion am besten geeignete zu erkennen; vielmehr gelingt es hier, aus der Gesamtheit aller denkbaren Testfunktionen diejenige herauszufinden, welcher der kleinste Wert der Energie zuzuordnen ist und die daher nach dem Variationsprinzip die tatsächlich verwirklichte Dichtefunktion ϱ darstellt. Bekanntlich ist[1]

$$\varrho = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}, \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e_0^2} = 0{,}529 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}, \quad (10)$$

wobei *r* den Abstand des Elektrons vom Kern darstellt. Die gemäss (10) sich ergebende, kugelsymmetrisch den Kern umhüllende Elektronenwolke wird durch Wolke *g* (Abb. 5) näherungsweise wiedergegeben.

d) *Kastentestfunktion des Elektrons des Wasserstoffatoms.* Das erwähnte Problem, aus der Gesamtheit aller denkbaren Testfunktionen diejenige herauszufinden, welche dem kleinsten Wert der Energie entspricht, ist im Falle des Wasserstoffatoms unschwer zu behandeln, führt aber bei der Übertragung auf komplizierter gebaute Systeme, wie Moleküle, auf grosse Schwierigkeiten. In diesen letzteren Fällen ist man daher praktisch darauf angewiesen, aus einer beschränkten Zahl von Testfunktionen die geeignetste herauszufinden, von welcher man offenbar dann annehmen darf, dass sie eine mehr oder weniger gute Näherung für die tatsächlich verwirklichte Dichtefunktion darstellt. Im folgenden soll dieses für die Behandlungsweise von Molekülen charakteristische Vorgehen am Beispiel des Wasserstoffatoms veranschaulicht werden, wobei wir das Ergebnis (10) als unbekannt voraussetzen wollen.

Man wird dann zunächst auf Grund qualitativer Erwägungen schliessen, dass die Wolke des Elektrons des Wasserstoffatoms den Kern umhüllt, also eine Gestalt gemäss den Abbildungen 5*e*, *f* oder *g* besitzen wird. Als einfache Testfunktion können wir nun offenbar die Funktion in Abbildung 3*a* (Kastentestfunktion) verwenden und annehmen, dass der Kern in der Würfelmitte sitzt. Da die Wolke in Abbildung 3*a* analoge Gestalt besitzt wie die Wolken in den Abbildungen 5*e*, *f*, *g*, wird durch diese Testfunktion der besagten qualitativen Erwägung Rechnung getragen, und zudem kann auf Grund der Beziehungen (5), (7) und (9) die Energie in Abhängigkeit vom Parameter *L* leicht angegeben werden. Es kann nun *L* so lange variiert werden, bis die Gesamtenergie zu einem Minimum wird, was beim Wert $L = 3{,}8$ Å erreicht wird[2].

Die so festgelegte Kastentestfunktion (Abb. 6*a*) stellt eine für rohe Betrachtungen ausreichende Näherung für die tatsächlich verwirklichte Dichtefunktion (10) des Elektrons des Wasserstoffatoms dar. Die zugehörige Energie ist von ähnlicher Grösse, wie sie dem Wasser-

[1] Siehe Note 3, p. 41.
[2] H. KUHN und W. HUBER, Helv. chim. Acta *35*, 1155 (1952).

stoffatom in Wirklichkeit zuzuschreiben ist. Genauer gesagt ergibt sich die Ionisierungsenergie, das heisst die Energie, die aufgewendet werden muss, um das Elektron vom Atom abzulösen, zu etwa 3/5 des tatsächlich vorhandenen Werts.

Man hat also auf diesem Wege *ein rohes Modell* des Wasserstoffatoms erhalten. Modelle von ähnlichem Approximationsgrad lassen sich im Falle einfacherer oder komplizierterer Moleküle gewinnen. Allein im Falle der zwei einfachsten aller Moleküle (des Wasserstoffmolekülions und des Wasserstoffmoleküls) gelingt eine praktisch vollständig exakte quantenmechanische Behandlung[1]. Im folgenden begnügen wir uns mit einer sehr rohen Betrachtung dieser beiden Fälle; aus Einfachheitsgründen verwenden wir, wie im vorangehenden bei der Besprechung des Wasserstoffatoms, gewöhnliche Kastentestfunktionen.

3. *Chemische Bindung im Wasserstoffmolekülion und im Wasserstoffmolekül*

Die Gesichtspunkte, welche für das Zustandekommen einer chemischen Bindung zwischen gleichartigen oder ähnlichen Atomen wesentlich sind, lassen sich an der einfachsten aller bekannten Verbindungen, am Wasserstoffmolekülion, veranschaulichen. Dieses Gebilde besteht aus zwei Wasserstoffkernen, die durch ein einzelnes Elektron aneinandergeknüpft sind. Das Elektron steht im Coulombschen Anziehungsfeld beider Kerne, und seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit wird daher in der Umgebung der Kerne am grössten sein. Die Elektronenwolke wird also offenbar die beiden Kerne umhüllen.

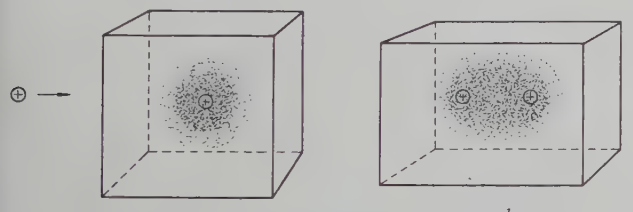


Abb. 6. *a* System, bestehend aus Wasserstoffatom und davon isoliertem Wasserstoffkern. Die Wolke des Elektrons des Wasserstoffatoms denkt man sich durch die fast gleich gestaltete Wolke eines Elektrons ersetzt, das im Innern des angedeuteten würfelförmigen Hohlraums eingeschlossen ist. *b* Wasserstoffmolekülion. Die Wolke des Elektrons kann man sich durch die Wolke ersetzt denken, die ein Elektron besitzt, das im angedeuteten quaderförmigen Hohlraum eingeschlossen ist. – Um das System Abbildung 6*b* in das System Abbildung 6*a* überzuführen, das heisst, um die Bindung im Wasserstoffmolekülion zu zerreissen, muss eine Energie von etwa $4 \cdot 10^{-12}$ erg aufgewendet werden.

Ähnlich wie im Falle des Wasserstoffatoms kann die Dichtefunktion des Elektrons im Wasserstoffmolekülion durch eine Kastentestfunktion gemäss Abbildung 4 approximiert werden, wenn wir annehmen, dass die beiden Kerne auf der Längsachse des Phantasiekastens liegen. Die Energie, die sich aus kinetischer Energie, Coulombscher *Anziehungsenergie* des Elektrons an die beiden Kerne und Coulombscher *Abstossungsenergie* der beiden Kerne zusammensetzt, kann leicht in Abhängigkeit von den Abmessungen des fiktiven Kastens sowie vom Abstand zwischen den beiden Kernen angegeben werden. Kastenabmessungen und Kernabstand können nun so lange variiert werden, bis die Energie des angenommenen Systems ein Minimum erreicht. Sobald dies der Fall ist, wird nach dem Vorangehenden das angenommene System offenbar eine brauchbare Approximation für das tatsächlich verwirklichte System, das Wasserstoffmolekülion, darstellen. Es zeigt sich, dass diese Minimumsbedingung bei Annahme eines Kastens gemäss Abbildung 6*b* (Kantenlänge in der Achsenrichtung 4 Å, senkrecht dazu 3 Å) und bei Voraussetzung eines Abstandes zwischen den beiden Kernen von 1,5 Å erreicht wird[1]. Die Energie, die wir dem sich so ergebenden Modell des Wasserstoffmolekülions zuzuschreiben haben, ist um $4{,}1 \cdot 10^{-12}$ erg kleiner als die Energie des Systems (Abbildung 6*a*), bestehend aus einem Wasserstoffatom und einem davon isolierten Kern, das heisst, wir müssten die erwähnte Energie $4{,}1 \cdot 10^{-12}$ erg (die Bindungsenergie) aufwenden, um die beiden Kerne voneinander wegzureissen. Es ist also verständlich, dass ein Gebilde dieser Art ein relativ stabiles System, eine Verbindung, darstellt. Die Werte von Kernabstand und Bindungsenergie, die sich auf Grund dieser sehr rohen Näherungsbetrachtung ergeben, stehen mit den entsprechenden experimentell gefundenen Werten (1,06 Å bzw. $4{,}9 \cdot 10^{-12}$ erg) in befriedigender Übereinstimmung.

Als rohes Bild für das Zustandekommen der Bindung im Wasserstoffmolekülion ergibt sich demgemäss die Vorstellung, dass die beiden Kerne wegen ihrer positiven Ladung in die Wolke des negativ geladenen Elektrons hineingesaugt werden, bis sie sich so nahe kommen, dass ihre gegenseitige Coulombsche Abstossung eine weitere Verkleinerung des Abstandes der beiden Kerne verhindert.

Abb. 7. Zwei Wasserstoffatome (Abb. 7*a*) treten zum Wasserstoffmolekül (Abb. 7*b*) zusammen. Die Elektronenwolke im Wasserstoffmolekül kann man sich durch Überlappung und Verschmelzen der beiden atomaren Wolken entstanden denken.

Analog wie im Wasserstoffmolekülion kommt die Bindung im neutralen Wasserstoffmolekül zustande. Dieses Gebilde entsteht aus zwei Wasserstoffatomen, indem die beiden Elektronen (wie das eine Elektron im Falle des Wasserstoffmolekülions) aus ihren atomaren Zuständen (Abb. 7*a*) gemeinsam in einen Zustand ge-

[1] Siehe Note 3, p. 41.

[1] H. Kuhn und W. Huber, l. c.

mäss Abbildung 7*b* übergehen. Da die beiden Elektronen bei der Bildung des Moleküls praktisch genommen dieselbe Gestaltänderung der Elektronenwolke erfahren wie das eine Elektron bei Bildung des Wasserstoffmolekülions, ist auch die im Falle des Wasserstoffmoleküls gewonnene Energie, also die Bindungsenergie, rund doppelt so gross wie im Falle des Wasserstoffmolekülions.

Die bei der Bildung des Wasserstoffmolekülions oder des Wasserstoffmoleküls eintretenden Veränderungen können durch den von PAULING eingeführten Begriff der *Überlappung* formal umschrieben werden: Treten zwei Wasserstoffatome zum Wasserstoffmolekül zusammen, so entsteht aus den beiden atomaren Wolken (Abb. 7*a*) eine neue Elektronenwolke (Abb. 7*b*), die durch Überlappung und Verschmelzung der atomaren Wolken entstanden gedacht werden kann. Rein formal ausgedrückt kommt die chemische Bindung also durch Überlappung der atomaren Elektronenwolken der beiden Bindungspartner zustande.

4. *Pauli-Prinzip und Orthogonalitätsrelation als Grundlage für ein Verständnis von Mehrelektronensystemen*

Zur Deutung des Zustandekommens und der Eigenschaften von Atomen und Molekülen, die mehrere Elektronen enthalten, muss ein weiteres wichtiges Postulat, das Pauli-Prinzip, zusätzlich zugrunde gelegt werden, welches aussagt, dass höchstens zwei Elektronen dieselbe Wellenfunktion, also dieselbe Elektronenwolke, annehmen können. Wenn wir uns mehrere Elektronen vorstellen, die in einen Würfelhohlraum eingesperrt seien, so können also nicht alle diese Elektronen, sondern höchstens zwei derselben, den energieärmsten Quantenzustand (Abb. 3*a*) einnehmen; die übrigen Elektronen werden die nächstenergiereicheren Zustände (die Zustände in Abb. 3*b, c, d* usw.) besetzen[1].

In ähnlicher Weise werden im Normalzustand eines Atoms, dessen Hülle mehrere Elektronen enthält, nur zwei derselben eine Wolke aufweisen, die der Wolke von Abbildung 5*g* des Elektrons des Wasserstoffatoms entspricht und die wir in Abschnitt 2d durch eine Wolke gemäss Abbildung 3*a* approximiert haben. Die weiteren Elektronen sind genötigt, sich in energiereichere Zustände zu begeben.

Die Wellenfunktionen bzw. die Gestalten der Wolken dieser weiteren Elektronen eines Atoms können nicht allein auf Grund der im vorangehenden gegebenen Postulate festgelegt werden. Zu ihrer Festlegung liefert die Quantentheorie eine im folgenden zu betrachtende weitere Vorschrift, die *Orthogonalitätsrelation*.

Betrachten wir ein Atom, dessen Hülle vier Elektronen enthält, und bezeichnen wir mit ψ_{1s} die Wellenfunktion des energieärmsten, von zwei ersten dieser Elektronen besetzten Zustandes, mit ψ_{2s} die festzulegende Wellenfunktion des nächstenergiereicheren, von den beiden andern Elektronen besetzten Quantenzustandes. Die Quantentheorie gibt nun die Vorschrift, dass zwischen ψ_{1s} und ψ_{2s} die Bedingung

$$\int_{\text{Raum}} \psi_{1s}\,\psi_{2s}\,d\Omega = 0 \qquad (11)$$

(Orthogonalitätsrelation) erfüllt sein muss, die schon in Abschnitt 1 im Anschluss an (7) an einem einfachen Fall diskutiert wurde. Es sind zunächst beliebig viele Funktionen denkbar, die mit ψ_{1s} die Orthogonalitätsrelation (11) erfüllen. Die Quantentheorie schreibt nun aber vor, dass unter all den Funktionen, die die Nebenbedingung (11) erfüllen, die tatsächlich physikalisch realisierte Wellenfunktion ψ_{2s} dadurch ausgezeichnet ist, dass dieser Funktion der kleinste Wert der Gesamtenergie, welche gemäss Abschnitt 2b für jede Testfunktion ermittelt werden kann, zugeordnet werden muss.

ψ_{2s} ist also in entsprechender Weise festzulegen wie ψ_{1s}, doch muss *zusätzlich die Bedingung* (11) erfüllt sein. Diese Vorschrift steht wiederum in Analogie zu einer Aussage auf Grund des Fermatschen Prinzips: Ein Lichtstrahl, der von einem Punkt A nach Durchlaufen eines homogenen Mediums und nach Reflexion an einer Ebene E zu einem Punkt B gelangt, schlägt von allen denkbaren Wegen, die von A nach B führen, den kürzesten ein, der unter der *zusätzlichen Bedingung*, dass der Lichtstrahl die Ebene E berühren soll, erreicht werden kann.

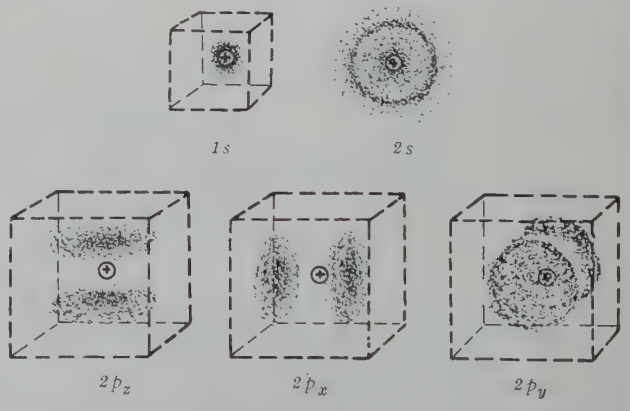


Abb. 8. Sauerstoffatom. 1*s*- und 2*s*-Zustand und die drei 2*p*-Zustände. Im 1*s*- und im 2*s*-Zustand sowie in einem der drei 2*p*-Zustände befinden sich je zwei Elektronen, in den beiden andern 2*p*-Zuständen je ein Elektron. Die Wolke eines 1*s*-Elektrons besitzt ungefähr dieselbe Gestalt wie die Wolke eines Elektrons, das im gestrichelt angedeuteten würfelförmigen Hohlraum (Kantenlänge 0,5 Å) eingeschlossen ist und sich im energieärmsten Quantenzustand befindet. Die Wolke eines 2*p*-Elektrons kann man sich durch die Wolke eines Elektrons ersetzt denken, das in einem Würfelkasten (Kantenlänge 2 Å) eingeschlossen ist und sich im zweitenergieärmsten Quantenzustand befindet. Die drei 2*p*-Zustände entsprechen den Zuständen in den Abbildungen 3*b, c, d*.

Die Wellenfunktion ψ_{2p} eines dritten Elektronenzustandes muss den Orthogonalitätsbedingungen in bezug

[1] Die mit der Wechselwirkung jedes einzelnen Elektrons mit jedem einzelnen anderen Elektron im Zusammenhang stehenden Effekte werden hier und im folgenden vernachlässigt.

auf ψ_{1s} und ψ_{2s}, also den Bedingungen

$$\int_{\text{Raum}} \psi_{1s}\,\psi_{2p}\,d\Omega = 0 \quad \text{und} \quad \int_{\text{Raum}} \psi_{2s}\,\psi_{2p}\,d\Omega = 0$$

genügen. Unter den beliebig vielen Funktionen, die diese beiden Bedingungen erfüllen, ist ψ_{2p} wiederum dadurch gekennzeichnet, dass dieser Funktion der kleinste Wert der Energie zuzuordnen ist. Entsprechendes gilt für die weiteren, noch energiereicheren Elektronenzustände.

In dieser Weise ergibt sich etwa im Falle des Sauerstoffatoms, dessen Hülle acht Elektronen enthält, das folgende Bild (Abb. 8): Zwei erste Elektronen besitzen eine analoge Wolke wie das Elektron des Wasserstoffatoms (die $1s$-Wolke; im Falle des Sauerstoffs ist diese Wolke wegen der grösseren Kernladung stärker komprimiert als im Falle des Wasserstoffs). Zwei weitere Elektronen besitzen eine ebenfalls kugelsymmetrisch den Kern umhüllende, aber aufgeblähtere Wolke (die $2s$-Wolke). Die vier letzten Elektronen befinden sich in Zuständen, die angenähert den Zuständen von Abbildung $3b, c, d$ eines Elektrons im würfelförmigen Hohlraum entsprechen (die $2p_x$-, $2p_y$- und $2p_z$-Wolke). Einer dieser Zustände (zum Beispiel der $2p_z$-Zustand) ist durch zwei Elektronen besetzt, in den beiden andern Zuständen befindet sich je ein Elektron.

5. *Gerichtete Valenzen*

Aus einem Sauerstoffatom und zwei Wasserstoffatomen entsteht Wasser. Ganz analog wie im Falle des Wasserstoffmoleküls kommt dies folgendermassen zustande: Durch Überlappung der Wolke des $2p_x$-Elektrons des Sauerstoffatoms mit der Wolke des Elektrons eines Wasserstoffatoms kommt eine Bindung zwischen diesen beiden Atomen zustande (Übergang von Abb. $9a$ zu Abb. $9b$). In entsprechender Weise entsteht die Bindung des Sauerstoffs an ein zweites Wasserstoffatom durch Überlappung der Wolke des $2p_y$-Elektrons des Sauerstoffs mit der $1s$-Wolke des Wasserstoffatoms. Damit sind die Valenzen der drei Bindungspartner abgesättigt, da die einzelnen Elektronenzustände durch je zwei Elektronen, nach dem Pauli-Prinzip also voll besetzt sind. Die zwei Wasserstoffatome werden demnach unter einem bestimmten, von 90° nicht sehr verschiedenen Valenzwinkel an das Sauerstoffatom geknüpft sein, wie dies experimentell festgestellt wird. (Der beobachtete Valenzwinkel ist infolge der gegenseitigen Abstossung der H-Atome etwas grösser als 90°).

Ganz analog wie im betrachteten Fall stellt man sich im Anschluss an SLATER und PAULING das Zustandekommen anderer Einfachbindungen (σ-Bindungen) vor und gelangt auf diese Weise zu einer Deutung des *Einfach*bindungsstrichs des Chemikers und zu einem Verständnis für die Tatsache des Vorhandenseins gerichteter Valenzen[1].

[1] Näheres hierüber siehe Zit. Seite 41, Anm. 3, sowie C. A. COULSON, *Valence* (Clarendon Press, Oxford, 1952).

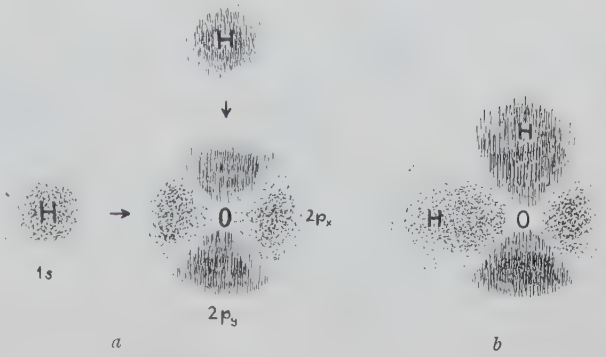


Abb. 9. Entstehung eines H_2O-Moleküls aus zwei H-Atomen und einem O-Atom. *a* Atome getrennt. Die Wolken des $2p_x$-Elektrons des O-Atoms und des Elektrons des einen H-Atoms sind durch Punktschraffierung, die Wolken des $2p_y$-Elektrons des O-Atoms und des Elektrons des andern H-Atoms durch Strichschraffierung angedeutet. *b* Atome verbunden. Die Wolke des $2p_x$-Elektrons des O-Atoms ist mit der Wolke des Elektrons des einen H-Atoms zur Überlappung gelangt; die beiden Elektronen bilden gemeinsam eine Wolke, die sich über das O-Atom und das betrachtete H-Atom erstreckt. Entsprechendes gilt für das $2p_y$-Elektron des O-Atoms und das Elektron des andern H-Atoms.

6. *Ungesättigte Verbindungen*

a) *Äthylen.* Das einfachste Molekül, welches eine Doppelbindung trägt, das Äthylen $H_2C{=}CH_2$, besteht aus zwei Kohlenstoff- und vier Wasserstoffatomen, die miteinander zunächst durch σ-Bindungen (in Abb. $10b$ durch Strichschraffierung angedeutet) verknüpft sind. Zur Formung der drei σ-Bindungen, die von jedem der beiden Kohlenstoffatome ausgehen, benützt jedes dieser Atome drei seiner vier Valenzelektronen. Die vierten Valenzelektronen der beiden Kohlenstoffe, die im Gegensatz zu den in σ-Bindungen verwendeten Elektronen als π-Elektronen bezeichnet werden, stehen unter der anziehenden Wirkung dieser beiden positiv elektrisch geladenen Atome. Die Wolke dieser π-Elektronen kann durch Phantasiewolken verschiedener Art approximiert werden; beispielsweise sind Kombinationen von atomaren Elektronenwellenfunktionen als geschickt gewählte Testfunktionen verwendet worden (Bond-orbital- und Molecular-orbital-Methode[1]). Ein anderer Weg, der sich als besonders einfach erweist, besteht darin, ähnlich wie im vorangehenden bei der Besprechung des Wasserstoffmolekülions und des Wasserstoffmoleküls vorzugehen und die Wolke der beiden π-Elektronen durch die Wolke eines Elektrons zu approximieren, das in einem quaderförmigen Hohlraum eingeschlossen ist (Abb. $10b$). Im Falle von H_2^+ und H_2 (Abschnitt 3) erwies sich die zum energieärmsten Quantenzustand eines solchen Elektrons im Quaderkasten gehörende Wellenfunktion (Abb. 4) als geeignete Testfunktion. Diese Funktion kann als Näherung für die Wellenfunktion der π-Elektronen des Äthylens nicht verwendet werden, da sie die Orthogonalitätsbedingung (11) in bezug auf die Wellenfunktionen der in σ-Bindungen

[1] Siehe Note 1, links.

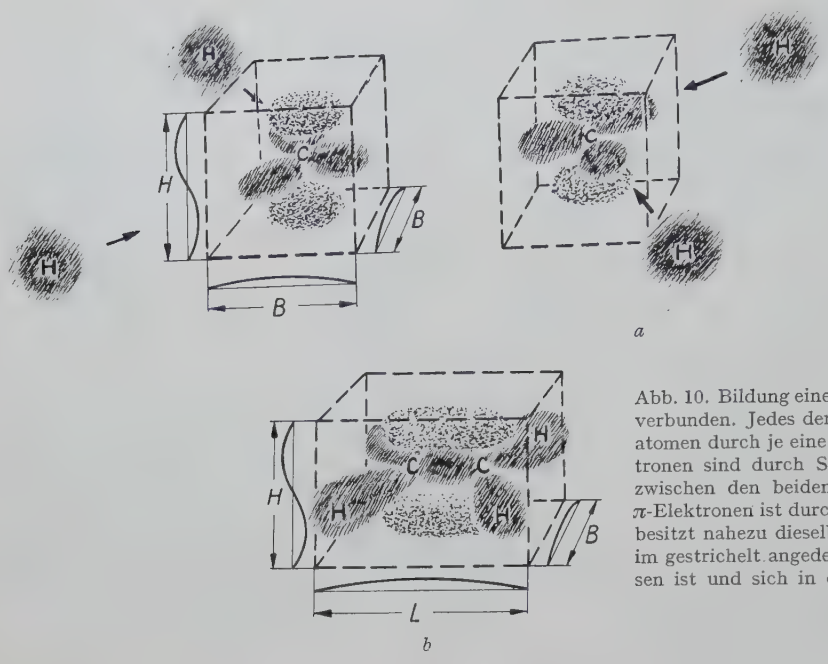


Abb. 10. Bildung eines Äthylenmoleküls. *a* Atome getrennt. *b* Atome verbunden. Jedes der beiden C-Atome ist mit seinen drei Nachbaratomen durch je eine σ-Bindung verknüpft. Die Wolken der σ-Elektronen sind durch Strichschraffierung angedeutet. Ferner besteht zwischen den beiden C-Atomen eine π-Bindung. Die Wolke der π-Elektronen ist durch Punktschraffierung angedeutet. Diese Wolke besitzt nahezu dieselbe Gestalt wie die Wolke eines Elektrons, das im gestrichelt angedeuteten quaderförmigen Hohlraum eingeschlossen ist und sich in einem Zustand befindet, der demjenigen von Abbildung 3*b* analog ist.

verwendeten Elektronen nicht erfüllt [wie sich leicht auf Grund einer Überlegung zeigen lässt, die analog ist zu der im Anschluss an (7) geführten Betrachtung]. An ihre Stelle tritt die in Abbildung 10*b* angedeutete Funktion, welche sich von der Funktion in Abbildung 4 darin unterscheidet, dass zwischen den beiden parallel zur Ebene der Atomschwerpunkte stehenden Wänden des fiktiven Kastens nicht wie dort eine Halbwelle, sondern eine ganze Welle ausgebildet ist. Die entsprechende Elektronenwolke ist in der Abbildung durch Punktschraffierung angedeutet. In den isoliert gedachten Kohlenstoffatomen hätten wir die Zustände der beiden π-Elektronen durch die in Abbildung 10*a* angedeuteten Würfeltestfunktionen zu approximieren, die der Funktion in Abbildung 3*b* entsprechen. Rein formal können wir uns also auch im Falle der π-Bindung die Elektronenwolke im Molekül durch Überlappung der beiden atomaren Wolken (die in Abb. 10*a* durch Punktschraffierung angedeutet sind) entstanden denken.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass jeder der beiden Doppelbindungsstriche des Chemikers sehr verschiedene Bedeutung hat; der eine Strich stellt wie der Strich im Falle der Einfachbindung eine σ-Bindung dar, der zweite Strich symbolisiert eine π-Bindung. Die in der letzteren Bindung verwendeten π-Elektronen sind für die charakteristischen Eigenschaften ungesättigter Verbindungen verantwortlich.

Im folgenden werden ausgewählte Beispiele ungesättigter Verbindungen betrachtet, deren π-Elektronenwolke sich über mehrere Atome erstreckt. Die Dichtefunktionen der π-Elektronenwolken werden wir wiederum durch Kastentestfunktionen approximieren. Bei Benützung dieser Kastentestfunktionen an Stelle der bisher in der Literatur fast ausschliesslich verwendeten Kombinationen atomarer Elektronenwellenfunktionen wird die Betrachtungsweise verhältnismässig übersichtlich, die auftretenden mathematischen Probleme gestalten sich einfach, und es scheint, dass auf dieser Grundlage ein recht zuverlässiges Bild der Zustände der π-Elektronen in ungesättigten Verbindungen erhalten werden kann (Näheres siehe Abschnitt 7).

Die Benützung von Kastentestfunktionen zur näherungsweisen Beschreibung der Dichtefunktionen von π-Elektronen stellt eine Verfeinerung des eindimensionalen Elektronengasmodells dar, das in vorangehenden Arbeiten über die quantitative Deutung der Lichtabsorption organischer Farbstoffe[1] und anderer ungesättigter Verbindungen[2] verwendet wurde. Die Auffassung, dass sich die π-Elektronen ähnlich verhalten wie Elektronen, die in einem dem Molekülgerüst entlang gelegten Kasten eingeschlossen sind, wurde (im Anschluss an das Sommerfeldsche Elektronengasmodell der Metalle) bereits von Schmidt[3] vertreten, welcher den π-Elektronen jedoch physikalisch nicht sinnvolle Wellenfunktionen zuordnete, sondern Funktionen, die beispielsweise in der Ebene der Atomschwerpunkte Bäuche statt Knoten aufweisen, die Orthogonalitätsbedingung in bezug auf die σ-Elektronen also nicht erfüllen.

b) *Butadien.* Im Butadien $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$, dem einfachsten Molekül mit zwei konjugierten Doppelbindungen, treffen wir wie im Äthylen ein Molekülgerüst von Kohlenstoff und Wasserstoffatomen an, die mit-

[1] H. Kuhn, Helv. chim. Acta *31*, 1441 (1948); *34*, 1308, 2371 (1951); Z. Elektrochem. *53*, 165 (1949); J. Chem. Phys. *16*, 840 (1948); *17*, 1198 (1949); Chimia *4*, 203 (1950). – W. T. Simpson, J. Chem. Phys. *16*, 1124 (1948); *17*, 1218 (1949).

[2] N. S. Bayliss, J. Chem. Phys. *16*, 287 (1948); *17*, 1353 (1949); Austr. J. Sci. Res. [A] *3*, 109 (1950); Quarterly Rev. *6*, 319 (1952). – J. R. Platt, J. Chem. Phys. *17*, 484 (1949). – H. H. Perkampus, Z. Naturforsch. *7a*, 594 (1952).

[3] O. Schmidt, Z. phys. Chem. [B] *39*, 59 (1938); *42*, 83 (1939); *44*, 185, 194 (1939); *47*, 1 (1940).

einander durch σ-Bindungen verknüpft sind, sowie vier weitere Elektronen (die vierten Valenzelektronen jedes Kohlenstoffatoms), die unter der Coulombschen Wirkung dieser vier Atome eine Wolke bilden, die sich dem Molekülgerüst entlang erstreckt (Abb. 11 *a*, *b*). Die Wellenfunktionen dieser vier π-Elektronen können, ähnlich wie im Falle von Äthylen, durch Funktionen von Elektronen approximiert werden, die in einem Kasten eingeschlossen sind, der sich in der in Abbildung 11 *a* veranschaulichten Weise dem Molekülgerüst entlang erstreckt. Die stationären Zustände eines Elektrons in einem solchen Kasten lassen sich exakt ermitteln (Näheres hierüber siehe Abschnitt 7), und es zeigt sich, dass sich ein Elektron in einem derartigen Zickzackkasten näherungsweise so verhält wie ein Elektron, das in einem entsprechenden geradegestreckten Kasten eingeschlossen ist. Ähnlich wie im Falle des Äthylens können die π-Elektronen nur antisymmetrisch in bezug auf die Ebene der Atomschwerpunkte stehende Wellenfunktionen annehmen. Die beiden energieärmsten dieser erlaubten π-Elektronenzustände, die von den im Molekül vorhandenen vier π-Elektronen besetzt sein werden, können durch die in Abbildung 11 *c* und *d* angedeuteten Kastentestfunktionen approximiert werden. Zwei erste π-Elektronen besetzen einen Zustand gemäss Abbildung 11 *c*, welcher dem Zustand von Abbildung 10 *b* im Falle von Äthylen entspricht; die beiden andern π-Elektronen sind wegen des Pauli-Prinzips genötigt, den nächstenergiereicheren Zustand (Abbildung 11 *d*) anzunehmen.

Man erkennt, dass diese Zustände bei roher Betrachtung den Schwingungszuständen einer Saite entsprechen, die man sich über das Molekülgerüst hingespannt vorstellen kann. Der energieärmste π-Elektronenzustand entspricht der Grundschwingung dieser Saite; die Wahrscheinlichkeitsdichte der beiden Elektronen, die sich in diesem Zustand befinden, ist nach Abschnitt 1 proportional dem Quadrat der Schwingungsamplitude der Saite und nimmt demgemäss gegen die Mitte der Kette hin zu. Der zweitstabilste Zustand entspricht der ersten Oberschwingung der Saite, bei welcher zwischen den Atomen 1 und 2 sowie den Atomen 3 und 4 Maximalamplituden auftreten. Zwischen diesen Atomen sind also Anhäufungsstellen der Elektronenwolke vorhanden.

In Abbildung 11 *a* und *b* ist die Gesamtwolke der π-Elektronen, das heisst das Überlagerungsprodukt der beiden Teilwolken von Abbildung 11 *c* und *d*, angedeutet. Man erkennt, dass zwischen den Atomen, welche der Chemiker durch einen Doppelbindungsstrich verbindet, etwas grössere π-Elektronendichte herrscht als zwischen den Atomen, welche durch einen Einfachbindungsstrich verknüpft werden. (Der Grund liegt darin, dass sich die Anhäufungsstelle der Teilwolke *c* nicht nur über die Atome 2 und 3, sondern über einen etwas grösseren Bereich erstreckt, während im Falle der Teilwolke *d* ausgeprägte Anhäufungsstellen über den Atomen 1 und 2 bzw. 3 und 4 vorhanden sind). Die Doppelbindungsstriche deuten demnach die Stellen grösster Aufenthaltswahrscheinlichkeit der π-Elektronen an.

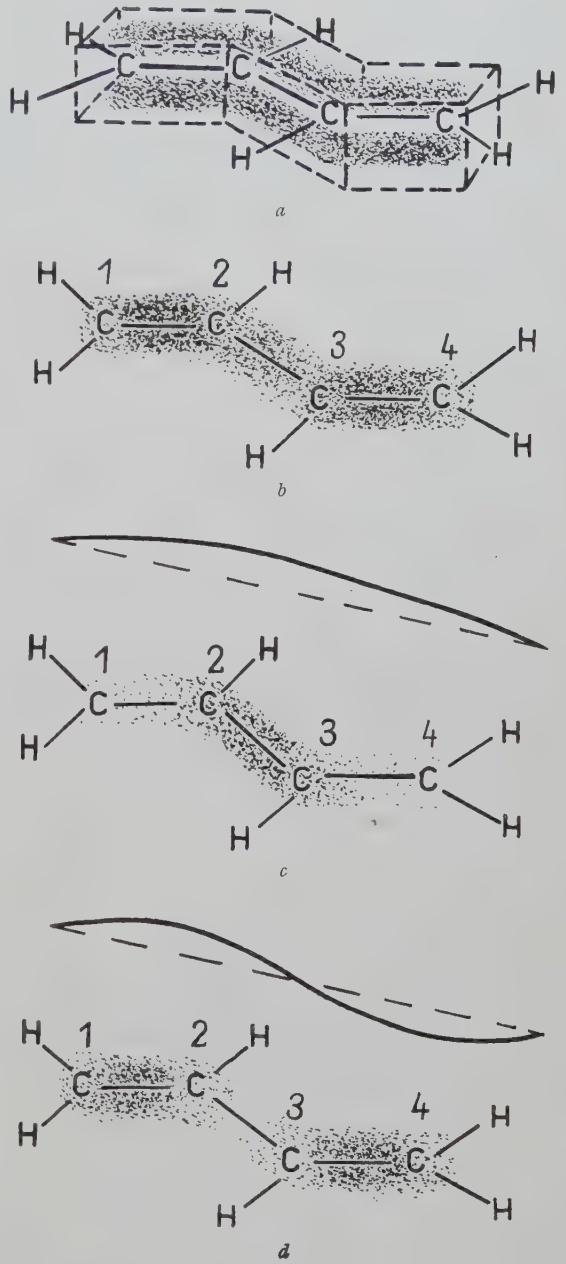


Abb. 11. Butadien $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$. *a* und *b* Molekülgerüst und Gesamt-π-Elektronenwolke. Die Schwerpunkte aller Atome liegen in einer Ebene; bei horizontal gedachter Lage dieser Ebene ist *a* eine Seitenansicht, *b* eine Ansicht von oben. Die σ-Bindungen sind schematisch durch Striche angedeutet. Die vier hier vorhandenen π-Elektronen verhalten sich näherungsweise wie Elektronen, die im Kasten der Abbildung 11 *a* eingeschlossen sind. *c* und *d* π-Elektronenzustände, von je zwei Elektronen besetzt. *c* entspricht der Grundschwingung, *d* der ersten Oberschwingung einer Saite, die man sich dem Molekülgerüst entlang gelegt denkt. – Man beachte, dass die Gesamtwolke der π-Elektronen (Abb. 11 *a* und *b*), das heisst das Überlagerungsprodukt der Wolken in den Abbildungen 11 *c* und 11 *d*, die grösste Dichte zwischen den Atomen 1 und 2 bzw. 3 und 4 aufweist. Zwischen diesen Atomen werden im chemischen Symbol Doppelbindungsstriche gesetzt.

c) *Vinylenhomologes Amidiniumion als Beispiel eines Moleküls mit mesomerem System.* Im vinylenhomologen Amidiniumion

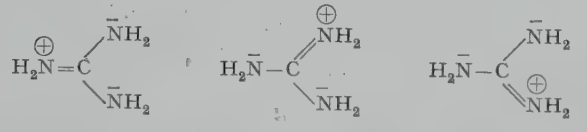
$$H_2\bar{N}-CH=CH-CH=\overset{\oplus}{N}H_2 \qquad (I\,a)$$

treffen wir ganz ähnlich wie im Butadien ein Molekülgerüst (Abb. 12*a, b*) und in diesem Fall sechs π-Elektronen an, die durch die Zustände von Elektronen in einem Kasten gemäss Abbildung 12*a* approximiert werden können. Wie bei Butadien werden die beiden stabilsten Zustände (Abb. 12*c* und *d*) durch je zwei Elektronen besetzt; die letzten zwei der sechs π-Elektronen müssen einen Zustand annehmen, der der zweiten Oberschwingung der Saite entspricht, die man sich dem Molekülgerüst entlang erstreckt denkt. Den drei in diesen Schwingungszuständen vorhandenen Wellenbäuchen entsprechen drei Anhäufungsstellen der Elektronenwolke (Abb. 12*e*). Die Gesamtwolke der π-Elektronen (Abb. 12*a, b*) ist an den Stellen der Atome 1, 3 und 5 besonders konzentriert. Die π-Elektronendichte in der Mitte zwischen je zwei aufeinanderfolgenden C- oder N-Atomen ist entlang der gesamten Kette praktisch genommen gleich gross; wir können also nicht wie im Falle von Butadien Atome unterscheiden, zwischen denen relativ grosse Elektronendichte vorhanden ist (und die der Chemiker mit Doppelbindungsstrichen verbindet), und andere, zwischen denen kleinere Elektronendichte herrscht. Der Chemiker gerät in einem solchen Fall in gewisse Formulierungsschwierigkeiten, die er teilweise durch den Begriff der Mesomerie umgehen kann, indem er ein solches Molekül als einen Zwischenzustand zwischen der Struktur (I*a*) und einer weiteren Struktur

$$\overset{\oplus}{H_2N}=CH-CH=CH-\bar{N}H_2 \qquad (I\,b)$$

auffasst, die sich von (I*a*) hinsichtlich der Lage von Einfach- und Doppelbindungen unterscheidet.

d) *Guanidiniumion und Fulven als Beispiele von Molekülen mit verzweigtem π-Elektronengas.* Im Falle des Guanidiniumions



(II*a*) (II*b*) (II*c*)

ist das Molekülgerüst verzweigt, und die sechs hier vorhandenen π-Elektronen sind so zu behandeln wie Elektronen in einem gemäss Abbildung 13*a* verzweigten Kasten. Es zeigt sich[1] (siehe unten, Abschnitt 7), dass die Zustände eines Elektrons in einem derartigen Kasten den stationären Transversalschwingungszuständen einer entsprechend verzweigten Saite ungefähr entsprechen, ähnlich wie die Elektronenzustände in

[1] H. KUHN, Z. Elektrochem. *55*, 220 (1951).

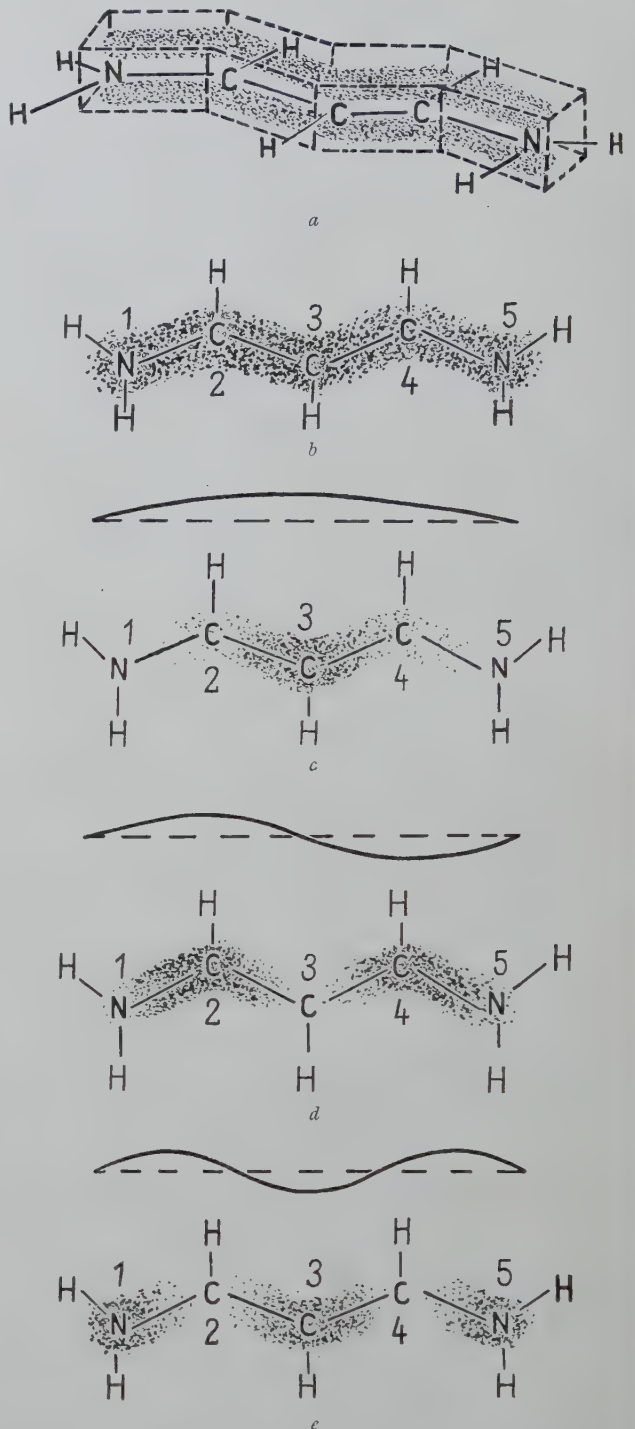


Abb. 12. Vinylenhomologes Amidiniumion I*a*, I*b*. *a* und *b* Molekülgerüst und Gesamt-π-Elektronenwolke. *c*, *d* und *e* π-Elektronenzustände. – Man beachte, dass die Dichte der Gesamtwolke der π-Elektronen (das Überlagerungsprodukt der Wolken *c*, *d* und *e*) in der Mitte zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Atomen der Kette praktisch genommen gleich gross ist. Diese Situation wird durch den Mesomeriebegriff umschrieben.

den Abschnitten 6b und 6c betrachteten Fällen den stationären Schwingungszuständen einer gewöhnlichen gespannten Saite zugeordnet werden konnten. Die sechs π-Elektronen des Guanidiniumions verteilen sich auf die drei Zustände der Abbildungen 13*c*, *d* und *e*, die

den Schwingungszuständen der betrachteten verzweigten Saite entsprechen, deren Amplitudenfunktionen in den Figuren angedeutet sind. Die Gesamt-π-Elektronenwolke (Abb. 13*a*, *b*) erstreckt sich gleichmässig über alle drei Teilstücke des Moleküls, und es tritt daher auch hier eine Situation auf, die der Chemiker dadurch beschreibt, dass er das Guanidiniumion als Zwischenzustand auffasst, der zwischen den drei Grenzstrukturen (II*a*), (II*b*), (II*c*) steht.

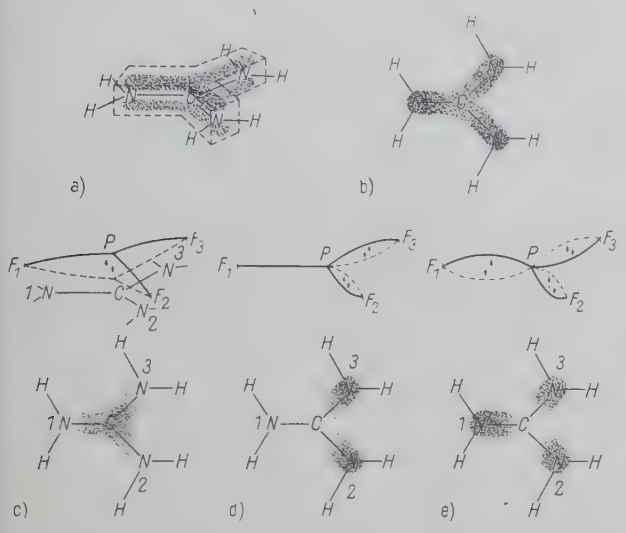
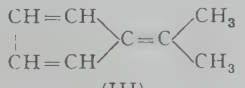


Abb. 13. Guanidiniumion (Formel II*a*, II*b*, II*c*). *a* und *b* Molekülgerüst und Gesamt-π-Elektronenwolke. *c*, *d* und *e* π-Elektronenzustände. – Die einzelnen π-Elektronenzustände entsprechen den stationären Transversalschwingungszuständen einer verzweigten Saite, die man sich dem Molekülgerüst entlang gespannt denkt. Diese Saite besteht aus drei gleichbeschaffenen elastischen Strängen, die am Punkt P miteinander verknüpft und an den Fixpunkten F_1, F_2 und F_3 befestigt sind.

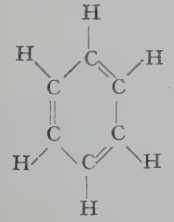
Im Falle des Dimethylfulvens



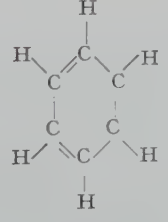
(III)

sind sechs π-Elektronen vorhanden. In den Abbildungen 14*b*, *c*, *d* sind die Wolken dieser Elektronen neben den Schwingungszuständen der zugehörigen verzweigten Saite angedeutet. Die Gesamt-π-Elektronenwolke (Abb. 14*a*) ist auch hier wiederum an den Stellen, an denen der Chemiker Doppelbindungen hinzeichnet, besonders konzentriert.

Bei Benzol



(IV*a*)



(IV*b*)

einem Molekül, das ebenfalls sechs π-Elektronen enthält, sind gemäss Abbildung 15*a* sechs *gleichartige* Bindungen vorhanden, was durch Angabe der beiden Grenzstrukturen (IV*a*) und (IV*b*) umschrieben wird. Die durch den Begriff «aromatisch» gekennzeichneten charakteristischen Eigenschaften von Benzol (und andern Ringverbindungen mit sechs π-Elektronen) hängen mit dem Vorhandensein einer abgeschlossenen π-Elektronenkonfiguration zusammen: Die energetisch gleichwertigen π-Elektronenzustände in den Abbildungen 15*c* und *d* sind besetzt, und ein weiteres Elektron müsste in einen viel energiereicheren Zustand, in welchem vier Bäuche entlang dem Ring ausgebildet wären, eintreten.

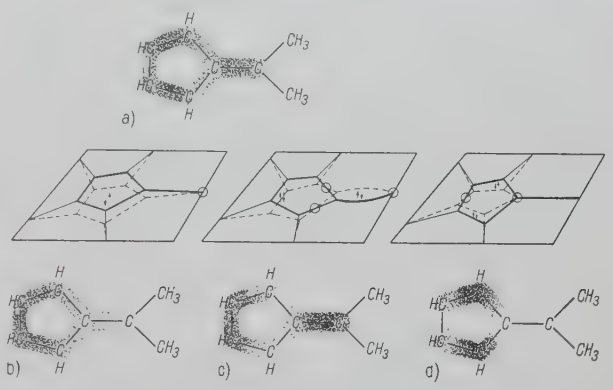


Abb. 14. Fulven (Formel III). *a* Molekülgerüst und Gesamt-π-Elektronenwolke. *b*, *c* und *d* π-Elektronenzustände und zugehörige Transversalschwingungszustände eines Demonstrationsmodells der entsprechenden verzweigten Saite. Die Lagen der Schwingungsknoten sind durch kleine Kreise markiert.

In komplizierter verzweigten Molekülen lassen sich die Zustände der π-Elektronen in ganz analoger Weise durch Zustände von Elektronen in entsprechend verzweigten Kästen approximieren, und diese Kastentestfunktionen können wiederum durch die Schwingungszustände entsprechend gestalteter, verzweigter Saiten näherungsweise wiedergegeben werden.

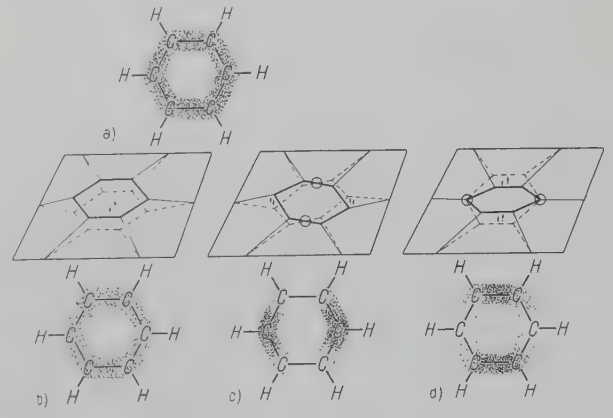


Abb. 15. Benzol (Formel IV*a*, IV*b*). *a* Molekülgerüst und Gesamt-π-Elektronenwolke. *b*, *c* und *d* π-Elektronenzustände und zugehörige Transversalschwingungszustände eines Demonstrationsmodells der entsprechenden verzweigten Saite.

e) *Azetylen und Polyine als Beispiele von Molekülen mit zwei einander durchdringenden π-Elektronensystemen.* Das Azetylen H—C ≡C—H besteht aus zwei Kohlenstoff- und zwei Wasserstoffatomen, die miteinander zunächst durch σ-Bindungen (in Abb. 16 *a* durch Strichschraffierung angedeutet) verknüpft sind. Die σ-Bindungen sind so gerichtet, dass die Schwerpunkte der vier Atome auf einer geraden Linie liegen. Jedes der beiden Kohlenstoffatome benützt zwei Valenzelektronen zur Formung von σ-Bindungen. Die Wellenfunktion der restlichen vier Elektronen, der π-Elektronen, müssen die Orthogonalitätsbedingung in bezug auf die Wellenfunktionen der σ-Elektronen erfüllen. Zwei erste π-Elektronen besetzen wie die π-Elektronen im Äthylen einen Zustand, der durch den Zustand eines Elektrons approximiert werden kann, das in einem quaderförmigen Hohlraum eingeschlossen ist (Abb. 16 *b*). Die beiden andern π-Elektronen nehmen eine Wellenfunktion an, die in bezug auf die Wellenfunktionen der σ-Elektronen und in bezug auf die Wellenfunktion der beiden ersten π-Elektronen (Abb. 16 *b*) orthogonal ist und die gemäss Abbildung 16 *c* approximiert werden kann.

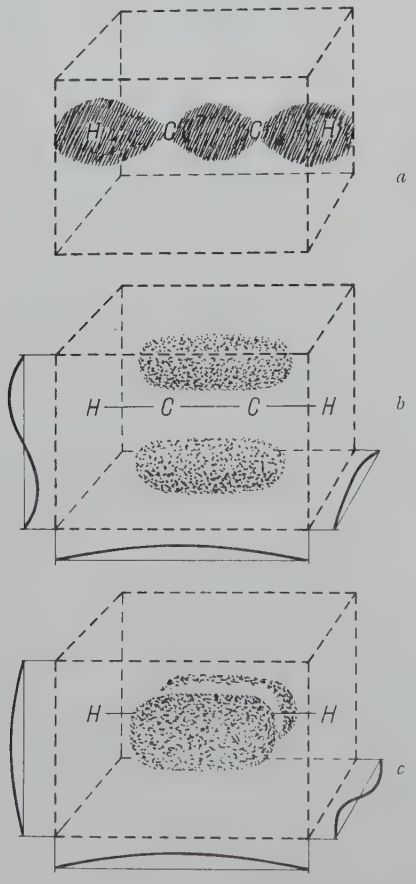


Abb. 16. Azetylen H—C ≡C—H. *a* Molekülgerüst. Die Wolken der σ-Elektronen sind durch Strichschraffierung angedeutet. *b* und *c* π-Elektronenzustände. Die Wolken der vier π-Elektronen können durch die Wolken von Elektronen, die im angedeuteten Kasten eingeschlossen sind, approximiert werden.

Eine analoge Situation treffen wir bei Polyinen an, etwa beim Butadiin H—C ≡C—C ≡C—H. Die acht hier vorhandenen π-Elektronen nehmen zu je zweien die Wolken *a*, *b*, *c*, *d* (Abb. 17) an; zwei dieser Wolken (*a* bzw. *b*) entsprechen den π-Elektronenwolken in Butadien; die beiden andern (*c* bzw. *d*) ergeben sich aus diesen durch Drehung um 90° um die Längsachse des Moleküls. Es werden also hier und ebenso bei den übrigen Polyinen zwei einander durchdringende π-Elektronensysteme angetroffen.

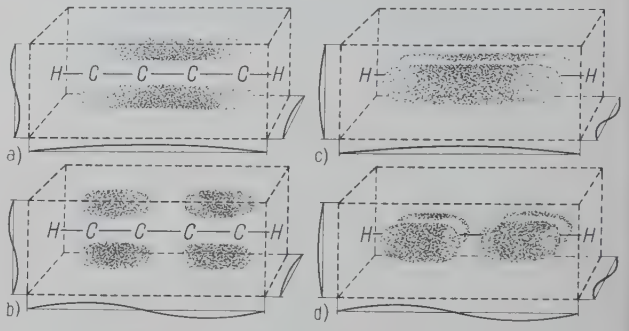
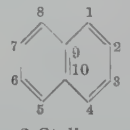


Abb. 17. Butadiin H—C ≡C—C ≡C—H. Die acht π-Elektronen besitzen zu je zweien die Zustände *a*, *b*, *c* und *d*.

Die im vorangehenden erhaltenen Ergebnisse hinsichtlich der *Dichten der π-Elektronen* an den verschiedenen Stellen einer herausgegriffenen ungesättigten Verbindung stimmen mit den Ergebnissen, die auf Grund anderer Näherungsverfahren (Bond-orbital-Methode, Molecular-orbital-Methode) erhalten wurden, in den wesentlichen Punkten überein[1]. Dasselbe gilt für Aussagen über die *Energie*, die den π-Elektronen in den verschiedenen Zuständen zuzuschreiben ist.

Mit der Dichteverteilung der π-Elektronen und der Energie der einzelnen Zustände dieser Elektronen sind physikalische und chemische Eigenschaften ungesättigter Verbindungen eng verknüpft. Beispielsweise besteht ein übersichtlicher Zusammenhang zwischen der Dichte der π-Elektronen, welche zwischen zwei miteinander verknüpften Atomen herrscht, und dem gegen-

[1] Auf Grund des Elektronengasmodells findet man beispielsweise (H. KUHN und W. HUBER, in Vorbereitung), dass die π-Elektronendichte von Naphthalin



an der 1-Stellung und an der 2-Stellung grösser ist als an der 9-Stellung und dass die Dichte über der Mitte zwischen den Atomen 1 und 2 besonders gross ist; bedeutend kleiner ist die Dichte zwischen den Atomen 2 und 3 und noch kleiner zwischen den Atomen 1 und 9; die kleinste Dichte wird zwischen den Atomen 9 und 10 erwartet. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der entsprechenden Aussage, die auf Grund der Bond-orbital- und der Molecular-orbital-Methode mit grösserem Aufwand erhalten wurde [C. A. COULSON, *Valence*, Clarendon Press (1952). R. MC. WEENY, J. Chem. Phys. *19*, 1615 (1951)] und unterscheidet sich nicht wesentlich vom Ergebnis, das von O. KLEMENT [Helv. chim. Acta *34*, 2230 (1951)] mit Hilfe einer verfeinerten Bond-orbital-Methode gewonnen wurde.

seitigen Abstand der beiden Atome[1]. Ebenso wird das reaktive Verhalten einer ungesättigten Verbindung durch die Dichteverteilung der π-Elektronen stark beeinflusst, indem etwa elektrophile Agenzien an den Stellen der Atome angreifen, an welchen besonders grosse π-Elektronendichte vorhanden ist[2]. Lichtabsorption und Stabilität der verschiedenen ungesättigten Verbindungen sind mit der Energie der einzelnen π-Elektronenzustände eng verknüpft. Beispielsweise steht die besondere Stabilität von Molekülen, die ein mesomeres System enthalten, mit den in diesen Fällen vorhandenen relativ ausgedehnten π-Elektronenwolken im Zusammenhang.

Durch Untersuchung der erwähnten Eigenschaften kann das beschriebene Bild der ungesättigten Verbindungen auf zahlreichen experimentellen Wegen gestützt werden[2]. Diese Wege sollen hier nicht näher besprochen werden. Es sei im folgenden Abschnitt nur noch kurz das Problem der Ermittlung der Energien betrachtet, welche die π-Elektronen in den verschiedenen Zuständen besitzen, da, wie gesagt, die Kenntnis dieser Energien zur Beantwortung von Fragen der Stabilität und der Lichtabsorption entscheidend ist. Wie im vorangehenden legen wir der Betrachtung wiederum die rohe Methode der Kastentestfunktionen zugrunde.

7. *Ermittlung der Lagen der Energieniveaus der Zustände von π-Elektronen*

Wie in Abschnitt 2 erwähnt wurde, setzt sich die Gesamtenergie eines Elektronenzustandes aus den beiden Anteilen der kinetischen und der potentiellen Energie zusammen. Im folgenden wird gezeigt, wie diese beiden Energieanteile im Falle von π-Elektronenzuständen näherungsweise ermittelt werden können.

a) *Kinetische Energie von π-Elektronen.*

α) *Ermittlung der kinetischen Energie mit Hilfe von Analogieversuchen an schwingenden Membranen.* Betrachten wir den besonders einfachen Fall des Äthylens und denken wir uns die Wellenfunktion der π-Elektronen durch die Kastentestfunktion von Abbildung 10*b* approximiert. Jedem der beiden π-Elektronen ist dann im Mittel eine kinetische Energie

$$E_{kin} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{1}{L^2} + \frac{1}{B^2} + \frac{4}{H^2}\right) \qquad (12)$$

zuzuschreiben, wobei L etwa gleich 4,3 Å, B und H je ungefähr gleich 3 Å zu setzen ist[3]. Gleichung (12) ergibt sich aus (8), indem darin $n_L = n_B = 1$, $n_H = 2$ gesetzt wird.

In entsprechender Weise kann E_{kin} im Falle des Azetylens und der Polyine ermittelt werden. In den übrigen der im vorangehenden betrachteten Fällen liegen etwas kompliziertere Verhältnisse vor. Die Wellenfunktionen der π-Elektronen wurden dort durch die Wellenfunktionen von Elektronen approximiert, die in relativ kompliziert geformten Kästen eingesperrt sind (siehe Abb. 11*a*, 12*a*, 13*a*). Das Problem der Ermittlung der kinetischen Energie eines Elektrons, das sich in einem Kasten dieser Art, etwa dem Kasten K (Abb. 18*a*), befindet, ist etwas mühsamer zu behandeln als das entsprechende Problem im Falle eines Kastens von Quadergestalt, wie er bei Äthylen zugrunde gelegt werden konnte.

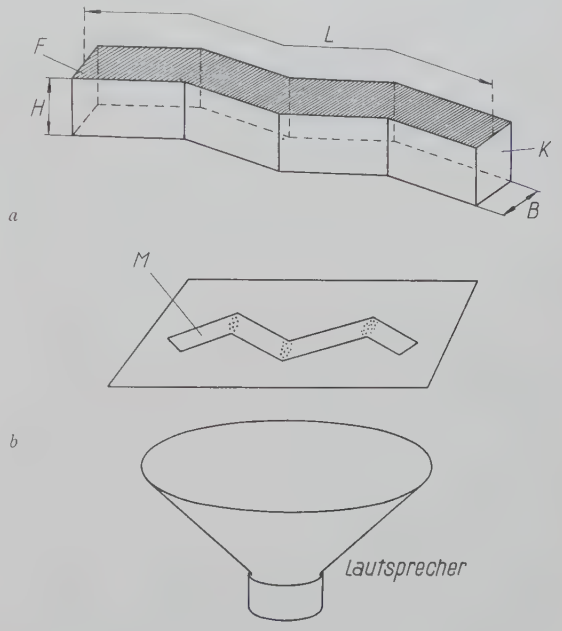


Abb. 18. Akustische Analogierechenmaschine. Die Frage nach den Eigenwerten der Energie eines Elektrons, das im Kasten K (Abb. 18*a*) eingeschlossen ist, kann auf die Frage nach den stationären Schwingungszuständen der Membran M zurückgeführt werden. Die Umrandung von M ist geometrisch ähnlich zur Umrandung von F (Abb. 18*a*). Die stationären Schwingungszustände der Membran M können durch Beschallung derselben angeregt werden.

Es zeigt sich zunächst, dass im Falle des Kastens K das gestellte Problem durch eine einfache mathematische Umformung auf ein entsprechendes zweidimensionales Problem zurückgeführt werden kann, nämlich auf die Frage nach den Eigenwerten der Energie eines Elektrons, dem die Beschränkung auferlegt ist, sich auf der in Abbildung 18*a* schraffiert angedeuteten Fläche F und an keiner Stelle ausserhalb derselben aufzuhalten. Dadurch ist die ursprünglich gestellte Auf-

[1] L. PAULING, L. O. BROCKWAY und J. Y. BEACH, J. Am. Chem. Soc. *57*, 2705 (1935). – W. G. PENNEY, Proc. roy. Soc. (London) [A] *158*, 306 (1937).

[2] L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, Ithaca, 1940). – A. E. REMICK, *Electronic Interpretations of Organic Chemistry* (John Wiley, New York, und Chapman & Hall, London, 1943). – G. W. WHELAND, *Advanced Organic Chemistry* (John Wiley, New York, und Chapman & Hall, London, 1949).

[3] Diese Zahlenwerte ergeben sich aus folgender Überlegung: Die Wolke des $2p_z$-Elektrons eines C-Atoms kann (ähnlich wie die entsprechende Wolke im Falle des O-Atoms, Abb. 8) durch die Wolke eines Elektrons approximiert werden, das sich in einem würfelförmigen Hohlraum (Kantenlänge 3 Å) befindet. Dem Kasten in Abbildung 10*b* dürfte nun ebenfalls eine Breite B und eine Höhe H von je etwa 3 Å zuzuschreiben sein, und ferner ist L offenbar ungefähr gleich $2\,(B/2) + l = B + l$ zu setzen, wobei l die Bindungslänge der CC-Doppelbindung darstellt. Es wird also näherungsweise $L = 3 + 1{,}34 \simeq 4{,}3$ Å.

gabe auf ein mathematisches Problem zurückgeführt, das sich nunmehr als sehr mühsam erweist. Es ist naheliegend, nach irgendeiner Rechenmaschine zu suchen, mit welcher das langwierige Problem einer numerischen Behandlung dieser Aufgabe abgekürzt werden kann.

Eine diesem Zwecke dienende Rechenmaschine ist in Abbildung 18*b* schematisch angedeutet[1]. Sie besteht aus einer Kautschukmembran M, die in einen Rahmen eingespannt ist, der geometrisch ähnlich ist zur Umrandung der schraffierten Fläche F (Abb. 18*a*). Man bestreut nun die Membran mit Sand und lässt Schall von bestimmter, aber variierbarer Frequenz auf diese einwirken. Die Sandkörner beginnen zu tanzen, und bei bestimmten Tonfrequenzen, den Eigenfrequenzen der Membran, treten ausgeprägte Sandfiguren (Chladni-Klangfiguren) auf. Diese Figuren kommen dadurch zustande, dass sich die Sandkörner in den Schwingungsknotenlinien ansammeln. Aus den Tonfrequenzen, bei welchen diese Klangfiguren auftreten, lassen sich direkt die Energiewerte der entsprechenden Zustände des Elektrons im Kasten K angeben.

Das Prinzip der angedeuteten Rechenmaschine beruht auf der Tatsache, dass die Frage nach den stationären Zuständen des betrachteten Elektrons ein ganz analoges Schwingungsproblem darstellt wie die Frage nach den stationären Schwingungszuständen der entsprechend gestalteten Membran. Beide Probleme führen auf dieselbe Differentialgleichung mit denselben Randbedingungen. Durch Lösung des zweiten Problems auf experimentellem Wege ergibt sich daher von selbst die Antwort auf die zuerst betrachtete Frage.

Die möglichen Werte der kinetischen Energie eines Elektrons, das in einem etwa gemäss Abbildung 13*a* verzweigten Kasten eingeschlossen ist, können auf Grund eines analogen Versuchs mit einer entsprechend gestalteten Membran ermittelt werden.

β) Ungefähre Ermittlung der kinetischen Energie von π-Elektronen auf Grund eindimensionaler Elektronengasmodelle. Wie schon erwähnt, verhält sich ein Elektron, das sich in einem Kasten gemäss Abbildung 18*a* befindet, ähnlich wie ein Elektron, das in einem quaderförmigen Kasten der Länge L, der Breite B und der Höhe H eingeschlossen ist [L ist die Länge des Zickzacklinienzuges, der von der Achse des Kastens K (Abb. 18*a*) beschrieben wird, B bzw. H ist die Abmessung des Querschnitts des Kastens in horizontaler bzw. in vertikaler Richtung]. Nach dem in Abschnitt 6 Gesagten sind die hier interessierenden Quantenzustände des betrachteten Elektrons dadurch gekennzeichnet, dass quer zur Achse des röhrenförmigen Kastens K in horizontaler Richtung eine Halbwelle, in vertikaler Richtung eine ganze Welle zwischen gegenüberliegenden Kastenwänden ausgebildet ist, während in der Richtung, welche entlang der Achse des Kastens führt, entweder eine Halbwelle, eine ganze Welle, drei halbe Wellen usw. vorhanden sind. Näherungsweise wird also gelten:

$$E_{kin} = \frac{h^2}{8\,m}\left(\frac{1}{B^2}+\frac{4}{H^2}\right)+\frac{h^2}{8\,m\,L^2}\,n_L^2 \quad n_L = 1, 2, 3, \ldots \quad (13)$$

Gleichung (13) ergibt sich aus (8), indem darin $n_B = 1$ und $n_H = 2$ gesetzt wird.

Es zeigt sich, dass die auf Grund der Näherung (13) sich ergebenden E_{kin}-Werte mit den präziseren Werten, die mit Hilfe der in Abschnitt 7a α erwähnten Analogierechenmaschine erhalten werden, fast genau übereinstimmen.

Im Falle der verschiedenen π-Elektronenzustände eines Moleküls nimmt die Quantenzahl n_L und damit der zweite Summand in (13) (das Glied $[h^2/(8\,m\,L^2)]\,n_L^2$) verschiedene Werte an, während der erste Summand $(h^2/8\,m)\,(1/B^2+4/H^2)$ unverändert bleibt. Jener zweite Summand stellt den Anteil zur kinetischen Energie dar, der von der Geschwindigkeitskomponente v_L des Elektrons in der Richtung entlang der Achse des röhrenförmigen Kastens herrührt. Er ergibt sich auf Grund der Überlegung, dass sich entlang der Zickzackstrecke L nur ganze Vielfache von halben Wellenlängen einstellen können, so dass $\lambda_L = 2\,L/n_L$ ist und der entsprechende Anteil zur kinetischen Energie gleich

$$\frac{m}{2}\,v_L^2 = \frac{m}{2}\left(\frac{h}{m\,\lambda_L}\right)^2 = \frac{h^2}{2\,m\,\lambda_L^2} = \frac{h^2}{8\,m\,L^2}\,n_L^2$$

wird. Der erste Summand rührt von der Bewegung des Elektrons quer zur Längsachse des Kastens her.

In Untersuchungen über Lichtabsorption und Stabilität ungesättigter Verbindungen[1] ist es von besonderem Interesse, die *Unterschiede* zwischen den Werten der kinetischen Energie der verschiedenen π-Elektronenzustände zu kennen, während die Absolutwerte der kinetischen Energie dieser Zustände von kleinerer Bedeutung sind. In Betrachtungen dieser Art kann daher der erste der oben erwähnten Summanden, der einen konstanten Wert beibehält, ausser acht gelassen werden; das heisst, man kann zur Vereinfachung der Betrachtungsweise modellmässig annehmen, dass sich die π-Elektronen nur in der Richtung, welche entlang der Achse des Kastens führt, bewegen können und sich demgemäss so verhalten wie eindimensionale stehende Wellenzüge, die entlang der Achse des Kastens ausgebildet sind (eindimensionales Elektronengasmodell). Gemäss dieser Modellvorstellung, die den Betrachtungen im Abschnitt 6 bereits zugrunde gelegt wurde, entsprechen die einzelnen π-Elektronenzustände den Schwingungszuständen einer Saite, die man sich dem Molekülgerüst entlang gelegt denkt.

Ganz entsprechende Verhältnisse treffen wir im Falle eines Moleküls mit verzweigtem π-Elektronengas an, wo sich die π-Elektronen so verhalten wie Elektronen, die in einem etwa gemäss Abbildung 13*a* verzweigten Kasten eingeschlossen sind. Auch hier setzt sich die

[1] H. Kuhn, Z. Elektrochem. *55*, 220 (1951).

[1] Näheres hierüber siehe unten, Abschnitt 7b, α.

kinetische Energie näherungsweise aus einem Anteil $(h^2/8m)(1/B^2+4/H^2)$ zusammen, der von der Geschwindigkeitskomponente des Elektrons quer zu den Achsen der einzelnen Schenkel herrührt und einem Anteil, der durch die Geschwindigkeitskomponente entlang dieser Achsen bedingt ist.

Die Elektronenwellen, die sich entlang der einzelnen Schenkel ausbilden, entsprechen offenbar den stehenden Wellen entlang der im vorangehenden erwähnten verzweigten Saite, die man sich über den Kasten hin gespannt vorstellt. Die Wellenlänge λ_L lässt sich im Falle jedes stationären Schwingungszustands dieser Saite leicht auf theoretischem Wege ermitteln, und damit kann auch der zweite der beiden oben genannten Anteile zur kinetischen Energie, nämlich der Anteil

$$\frac{m}{2}\left(\frac{h}{m\lambda_L}\right)^2 = \frac{h^2}{2m\lambda_L^2}$$

und schliesslich die gesamte kinetische Energie

$$E_{kin} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{1}{B^2}+\frac{4}{H^2}\right)+\frac{h^2}{2m\lambda_L^2} \qquad (14)$$

(λ_L Wellenlänge der stehenden Wellen, die sich im betrachteten Schwingungszustand entlang der verzweigten Saite ausbilden)

eines herausgegriffenen Elektronenzustandes angegeben werden.

Soweit es auf Grund der bisher durchgeführten Untersuchungen beurteilt werden kann, stehen die gemäss (14) sich ergebenden E_{kin}-Werte fast in Übereinstimmung mit den präziseren Werten, die mit Hilfe von Modellversuchen an schwingenden Membranen erhalten werden.

Nach Gleichung (14) unterscheiden sich die Werte der kinetischen Energie, die gemäss der besprochenen Näherung den verschiedenen π-Elektronenzuständen zuzuschreiben sind, nur durch den Anteil, welcher von der Geschwindigkeitskomponente herrührt, die entlang der einzelnen Schenkel des Kastens führt. Ähnlich wie im Falle unverzweigter Elektronengase kann daher auch hier bei gewissen Betrachtungen die Modellvorstellung eindimensionaler π-Elektronenwellen zugrunde gelegt werden, die den Wellen entsprechen, welche sich entlang der erwähnten verzweigten Saite, die man sich über das Molekülgerüst hin gespannt denkt, ausbilden (verzweigtes eindimensionales Elektronengasmodell[1]).

b) *Potentielle Energie von π-Elektronen.* Gemäss Abschnitt 2b ist einem Elektron, das sich in einem bestimmten Quantenzustand befindet, offenbar im Mittel die potentielle Energie

$$E_{pot} = \int_{\text{Raum}} V\varrho\, d\Omega \qquad (15)$$

zuzuschreiben. Darin stellt V die potentielle Energie dar, welche das Elektron am Orte des Volumenelements $d\Omega$ besitzt, und $\varrho\, d\Omega$ ist, wie gesagt, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Volumenelement $d\Omega$.

Im Falle eines π-Elektrons kann ϱ durch eine Kastentestfunktion approximiert, also unschwer näherungsweise angegeben werden. Schwieriger ist es, die potentielle Energie V zu finden, die das Elektron an einer bestimmten Stelle besitzt und die einerseits von der Coulombschen Anziehung des Elektrons an die geladenen Atome des Molekülgerüsts herrührt, anderseits durch die Coulombschen Abstossungskräfte, welche die übrigen π-Elektronen auf das herausgegriffene Elektron ausüben, festgelegt wird. Bei einer Abschätzung der Grösse dieser Coulombschen Kräfte ist es praktisch kaum zu umgehen, eine Reihe vereinfachender Modellvorstellungen zugrunde zu legen.

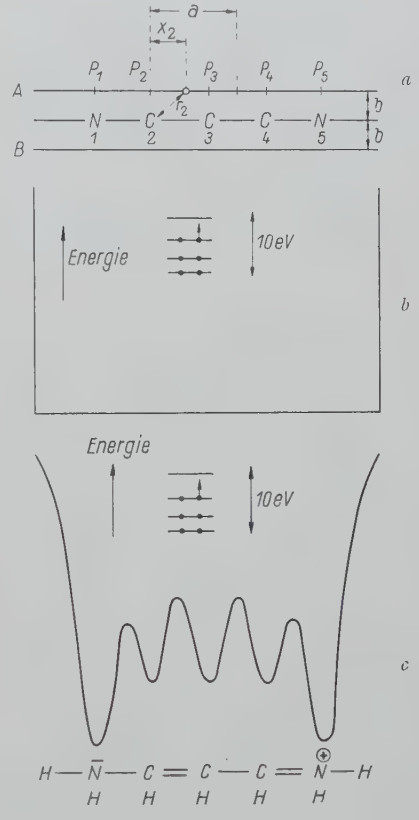


Abb. 19. Vinylenhomologes Amidiniumion I*a*, I*b*. Linienzüge *A* und *B*, um welche sich die π-Elektronenwolken anhäufen. Man denkt sich ein herausgegriffenes π-Elektron einem dieser Linienzüge, etwa dem Linienzug *A*, entlang geführt. Die potentielle Energie *V* ändert sich dann gemäss Abbildung 19*c*. Einer rohen Näherungsbetrachtung kann die Modellvorstellung zugrunde gelegt werden, dass *V* den Verlauf gemäss Abbildung 19*b* aufweise.

Wie mehrmals erwähnt wurde, besitzen die Wolken der π-Elektronen einer ungesättigten Verbindung in der Ebene der Schwerpunkte der Atome, welche durch Doppelbindungen verknüpft sind, die Dichte Null; die Elektronenwolken häufen sich um zwei Achsen an, die sich, oberhalb bzw. unterhalb dieser Ebene, der Zickzacklinie des Molekülgerüsts entlang erstrecken. Um den genaueren Verlauf der beiden Achsen zu kennzeichnen,

[1] H. KUHN, Helv. chim. Acta *32*, 2247 (1949); Z. Elektrochem. *55*, 220 (1951).

denken wir uns den Mittelpunkt einer Strecke von bestimmter Länge $2\,b$, die stets senkrecht auf der betrachteten Ebene der Atomschwerpunkte steht, entlang der Verbindungslinie der Schwerpunkte der Atome geführt, über welche sich das π-Elektronengas erstreckt. Die Endpunkte der Strecke beschreiben dann die besagten beiden Zickzacklinien, um welche sich die π-Elektronenwolken anhäufen [Linienzüge A und B (Abb. 19a) im Falle des Ions (Ia), (Ib)].

Um die potentielle Energie E_{pot} eines π-Elektrons abzuschätzen, kann nun vereinfachend angenommen werden, dass sich das Elektron auf einer dieser Linien [etwa der Linie A (Abb. 19a)] und an keiner Stelle ausserhalb derselben aufhalte. An Stelle der Integration über den Raum gemäss (15) ist dann eine Integration entlang dieser Linie vorzunehmen, wobei die in (15) auftretende räumliche Dichtefunktion ϱ durch die entsprechende eindimensionale Dichtefunktion zu ersetzen ist, die sich in einem gegebenen Fall auf Grund des eindimensionalen Elektronengasmodells (Abschnitt 7aβ) sofort ergibt. Das Problem der Ermittlung von E_{pot} reduziert sich damit auf die Frage nach der potentiellen Energie V eines Elektrons, das entlang dem besagten Linienzug geführt wird, in Abhängigkeit von seiner Lage auf dieser Strecke.

α) *Annahme konstanter potentieller Energie entlang dem Linienzug, auf dem sich das π-Elektron nach den beschriebenen Modellvorstellungen aufhält.* Das Coulombsche Feld, welches die geladenen Atome des Molekülgerüsts auf ein hervorgehobenes π-Elektron ausüben, wird unter dem Einfluss der übrigen π-Elektronen weitgehend ausgeglättet. Daher kann einer ersten rohen Näherungsbetrachtung offenbar die Modellvorstellung zugrunde gelegt werden, dass die potentielle Energie entlang dem besagten Linienzug als konstant betrachtet werden dürfe und dass sie an den Punkten, an denen dieser Linienzug die endständigen Wände des fiktiven Kastens (Abb. 12a) durchstösst, nach aussen hin unendlich steil anwachse [Verlauf gemäss Abb. 19b im Falle des Ions (Ia), (Ib)].

Unter dieser Voraussetzung folgt, dass im Falle jedes π-Elektronenzustandes die mittlere potentielle Energie E_{pot} ebenfalls einen konstanten Wert (den Wert $E_{pot} = V$) besitzen muss. Die Gesamtenergie $E_{kin} + E_{pot}$ wird wegen (14) gleich $\text{const} + h^2/(2\,m\,\lambda_L^2)$ oder im Spezialfall unverzweigter Elektronengase nach (13) gleich $\text{const} + h^2/(8\,m\,L^2)\,n_L^2$, wobei

$$\text{const} = \frac{h^2}{8\,m}\left(\frac{1}{B^2} + \frac{4}{H^2}\right) + E_{pot}$$

einen im Falle aller π-Elektronenzustände des Moleküls gleich grossen Anteil darstellt. Die relativen Lagen der Energieniveaus der einzelnen π-Elektronenzustände einer ungesättigten Verbindung können auf Grund dieser Beziehungen sofort angegeben werden.

Durch Untersuchung der *Lichtabsorption* lässt sich prüfen, inwiefern die so sich ergebenden Unterschiede zwischen den Gesamtenergien einzelner π-Elektronenzustände als zuverlässig betrachtet werden können: Die Lichtabsorption ungesättigter Verbindungen im Sichtbaren oder nahen Ultraviolett kommt dadurch zustande, dass unter der Einwirkung von Licht π-Elektronen aus den energiereichsten besetzten Zuständen in energiereichere, im nicht angeregten Molekül unbesetzte Zustände übergehen. Beispielsweise ist die langwellige Absorptionsbande des vinylenhomologen Amidiniumions (Ia), (Ib) mit dem Übergang eines Elektrons aus dem Zustand mit der Quantenzahl $n_L = 3$ (in welchem gemäss Abb. 12e entlang der mesomeren Kette drei Anhäufungsstellen der Elektronenwolke auftreten) in den Zustand mit der Quantenzahl $n_L = 4$ (in welchem die Wolke vier Anhäufungsstellen besitzt) verknüpft. Aus der Differenz ΔE der Energie vor bzw. nach einem ins Auge gefassten Elektronensprung lässt sich die Lage der entsprechenden Absorptionsbande ermitteln, indem nach der Beziehung von BOHR

$$\Lambda_{max} = \frac{h\,c}{\Delta E}$$

ist, wobei Λ_{max} die Wellenlänge des Maximums der Absorptionsbande, die dem betrachteten Übergang entspricht, und c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

Es zeigt sich nun, dass die so erhaltenen Λ_{max}-Werte in einer Reihe von Fällen überraschend gut mit den empirisch gefundenen Werten übereinstimmen. Dies gilt insbesondere im Falle von Molekülen, welche ein ausgedehntes unverzweigtes[1] oder verzweigtes[2] mesomeres System enthalten. Starke Diskrepanzen treten im Falle von Molekülen auf, welche der Chemiker durch Angabe einer einzigen Struktur (und nicht verschiedener äquivalenter Grenzstrukturen) formelmässig darstellen muss (Polyene, Polyine usw.), ebenso bei Molekülen mit mesomerem System, in denen an gewissen Stellen Heteroatome statt Kohlenstoffatome stehen. Es gelingt, diese Abweichungen in quantitativer Weise zu deuten, indem man die Ortsabhängigkeit der potentiellen Energie von π-Elektronen in verfeinerter Form abzuschätzen versucht.

β) *Verfeinerte Abschätzung der potentiellen Energie eines π-Elektrons in Abhängigkeit von seiner Lage auf dem Linienzug, auf dem es sich nach den beschriebenen Modellvorstellungen aufhält.* Die potentielle Energie eines π-Elektrons, das entlang dem Linienzug A (Abb. 19a) geführt wird, besitzt in Wirklichkeit nicht den modellmässig angenommenen Verlauf gemäss Abbildung 19b, sondern sie wird etwa gemäss Abbildung 19c verlaufen: In unmittelbarer Nachbarschaft jedes positiv geladenen Atomschwerpunkts (an den Stellen P_1 bis P_5) wird die potentielle Energie des Elektrons kleiner sein als an den zwischen diesen Punkten liegenden Stellen des Linienzuges A. Um den Potentialverlauf in quantitativer Hinsicht abzuschätzen, legen wir die im folgenden beschriebenen Modellvorstellungen zugrunde:

[1] Näheres hierüber s. Note 1 und 2, p. 50.
[2] H. KUHN, Helv. chim. Acta *32*, 2247 (1949).

Das herausgegriffene π-Elektron befinde sich zunächst genau *über dem Schwerpunkt eines bestimmten Atoms der Kette* [an einer der Stellen P_1 bis P_5 (Abb. 19*a*) im Falle des Ions (I*a*), (I*b*)]. Es ist dann offenbar anzunehmen, dass die übrigen π-Elektronen infolge Coulombscher Abstossung im Bereich dieses Atoms fehlen und sich ungefähr gleichmässig auf die Bereiche aller andern Atome verteilen, über welche sich das π-Elektronengas erstreckt. Sie werden das Coulombsche Feld dieser andern Atome weitgehend abschirmen. Wir wollen die Modellvorstellung zugrunde legen, dass die übrigen π-Elektronen das Feld des direkt benachbarten Atoms nicht beeinflussen, und können demgemäss annehmen, dass dieses Atom auf das Elektron die Coulombsche Anziehungskraft $Z_{i;\,eff}\, e_0^2/b^2$ ausübe. Darin ist b der Abstand des Elektrons vom Kern des Atoms[1]. $Z_{i;\,eff}$ stellt die effektive Ladungszahl des Atoms in bezug auf ein Valenzelektron dar, das heisst, die Kernladungszahl, vermindert um die von den innern 1*s*-Elektronen und den σ-Elektronen herrührende Abschirmungskonstante. Befindet sich das Elektron im Coulombschen Feld eines C^+-Atoms, so ist nach SLATER[2] $Z_{i;\,eff}$ gleich 3,25; bei N^{++} ist $Z_{i;\,eff}$ gleich 4,25, bei N^+ gleich 3,90, bei O^{++} gleich 4,90 und bei O^+ gleich 4,55.

Das betrachtete Elektron, welches sich zunächst über dem Schwerpunkt eines herausgegriffenen Atoms Nr. i befinde, werde nun auf dem erwähnten Linienzug [Linienzug A (Abb. 19*a*) im Falle des Ions (I*a*), (I*b*)] um eine Strecke x_i in der einen oder andern Richtung verschoben. Die am Atom Nr. i anzunehmende Ladung $z_i\, e_0$, welcher nach dem vorangehenden im Falle $x_i = 0$ der Wert $Z_{i;\,eff}\, e_0$ zuzuschreiben ist, wird mit wachsendem Abstand x_i allmählich abnehmen, indem die Ladung des Atoms durch die übrigen π-Elektronen um so stärker abgeschirmt sein wird, je weiter das Elektron vom betrachteten Atom entfernt ist. Wir können daher offenbar modellmässig annehmen, dass z_i mit wachsendem Abstand x_i gleichmässig abfällt und bei einem bestimmten Wert $x_i = a$ den Betrag Null erreicht, dass also z_i im Bereich $x_i < a$ durch die Beziehung

$$z_i = Z_{i;\,eff}\left(1 - \frac{x_i}{a}\right)$$

gegeben sei und bei grösseren Werten von x_i den Betrag Null besitze. Auf Grund einer Abschätzung ergibt sich der Wert $a = 2$ Å. Die vom Atom Nr. i auf das Elektron ausgeübte Kraft $\mathfrak{K}_i$ ist demgemäss gleich $z_i\, e_0^2/r_i^2$ (wobei r_i den Abstand des Elektrons von diesem Atom darstellt), oder es ist

$$\mathfrak{K}_i = \frac{Z_{i;\,eff}\,(1 - x_i/a)\, e_0^2}{r_i^2} = \frac{Z_{i;\,eff}(1 - x_i/a)\, e_0^2}{b^2 + x_i^2} \text{ für } x_i < a;$$

$$\mathfrak{K}_i = 0 \text{ für } x_i > a.$$

Die Resultierende der Kräfte, die von den einzelnen Atomen ausgeübt werden, kann daher leicht angegeben werden, wenn sich das Elektron in einem beliebigen Punkt des betrachteten Linienzuges aufhält. Damit lässt sich auch die potentielle Energie des Elektrons in Abhängigkeit von seiner Lage auf diesem Linienzug sofort ermitteln.

Im vorangehenden wurde die Annahme zugrunde gelegt, dass die Ladungen der Atome, die vom herausgegriffenen Elektron einen Abstand besitzen, der grösser ist als der charakteristische Abstand a, abgeschirmt seien, dass also diese Ladungen durch die Ladungen der übrigen π-Elektronen exakt neutralisiert würden. Bei verfeinerter Betrachtung wäre zu berücksichtigen, dass dies nicht genau zutrifft, indem im allgemeinen an den Stellen der erwähnten Atome Überschussladungen auftreten, die das Coulombsche Feld, das am Orte des herausgegriffenen Atoms herrscht, etwas beeinflussen. Im folgenden soll auf die Mitberücksichtigung dieser Verfeinerung verzichtet werden.

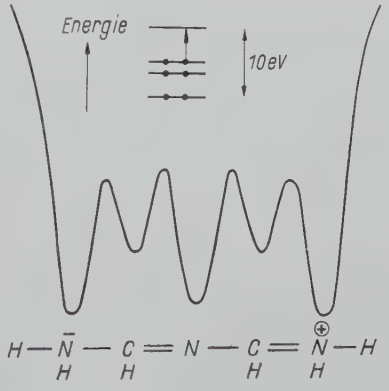


Abb. 20. Ion V*a*, V*b*. Potentialverlauf entlang der Kette und Energieniveaus von besetzten und unbesetzten π-Elektronenzuständen. Das Ion V*a*, V*b* entsteht aus I*a*, I*b* durch Ersatz der mittleren CH-Gruppe durch ein N-Atom. Die Einführung des N-Atoms an Stelle der CH-Gruppe führt zu Verschiebungen der einzelnen Energieniveaus (vgl. Abb. 20 mit Abb. 19*c*) und daher auch zu einer Verschiebung der Absorptionsbande.

Die Potentialkurven, die sich auf Grund vorstehender Modellvorstellungen ergeben, sind für einige Fälle in den Abbildungen 19*c*, 20 und 21 neben den zugehörigen Energieniveaus angedeutet. Die Lagen der einzelnen Energieniveaus können in der oben beschriebenen Weise bei gegebener Gestalt der Potentialkurven ermittelt werden. Im Falle des Potentialverlaufs gemäss Abbildung 19*c* liegen die einzelnen Energieniveaus ähnlich wie bei Annahme konstanter potentieller Energie entlang der Kette, während in den beiden andern Fällen (Abb. 20 und 21) eine beträchtliche Verschiebung der einzelnen Niveaus gegenüber den Lagen, die

[1] Es besteht eine gewisse Unsicherheit in der Festlegung des ungefähren Zahlenwertes der Grösse b [Abstand des Linienzuges A (Abb. 19*a*) von der Ebene der Atomschwerpunkte]. Offenbar ist dieser Abstand etwa gleich dem mittleren Abstand des p_z-Elektrons eines C-Atoms von der äquatorialen x-y-Ebene zu setzen. Unter Zugrundelegung einer Wellenfunktion ψ_{p_z} vom Slater-Typus ergibt sich hierfür der Betrag

$$b = \frac{15}{4}\,\frac{a_0}{Z_{C^+;\,eff}} = 0{,}6 \text{ Å},$$

welcher den folgenden Betrachtungen zugrunde gelegt wird.

[2] J. C. SLATER, Phys. Rev. *36*, 57 (1930).

bei Annahme konstanter potentieller Energie zu erwarten sind, festzustellen ist.

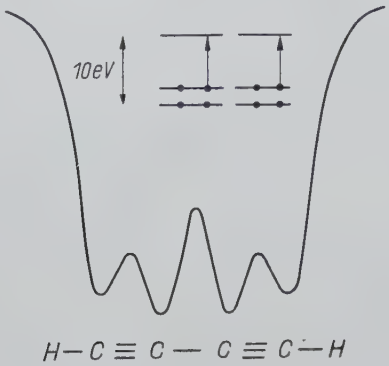


Abb. 21. Butadiin H—C≡C—C≡C—H. Potentialverlauf entlang der Kette und Energieniveaus von π-Elektronenzuständen.

Diese Verschiebungen der Energieniveaus führen zu entsprechenden Verschiebungen der Absorptionsbanden. Betrachten wir etwa das Azaderivat

$$H_2\bar{N}-CH=N-CH=\overset{\oplus}{N}H_2 \qquad (V\,a)$$

$$H_2\overset{\oplus}{N}=CH-N=CH-\bar{N}H_2, \qquad (V\,b)$$

das aus (I*a*), (I*b*) entsteht, indem darin die mittlere CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt wird. Der Abstand zwischen dem höchsten im Normalzustand des Ions besetzten und dem nächsthöheren Energieniveau ist gemäss Abbildung 20 grösser als im Falle des Ions (I*a*), (I*b*) (Abb. 19*c*); die langwellige Absorptionsbande, die dem Übergang eines Elektrons aus dem einen in das andere dieser Niveaus entspricht, verschiebt sich also beim Übergang von (I*a*), (I*b*) zum Azaderivat (V*a*), (V*b*) nach kürzeren Wellen.

Auf Grund der angedeuteten Betrachtungsweise ergeben sich in einer Reihe von Fällen Verschiebungen von Absorptionsbanden, die mit den experimentell gefundenen Verschiebungen in guter Übereinstimmung stehen[1]. Dies deutet darauf hin, dass die skizzierten Vorstellungen zu einem recht befriedigenden Bild von den Zuständen der π-Elektronen in ungesättigten Verbindungen führen.

Bei der Weiterentwicklung dieser Gesichtspunkte wird man nun zur Betrachtung zunehmend komplizierterer π-Elektronensysteme schreiten. Es scheint uns in solchen Fällen besonders wichtig zu sein, vereinfachende Rechenverfahren zugrunde zu legen, um sonst schwer überwindbaren mathematischen Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen. Es ist daher beabsichtigt, die in Abschnitt 7a beschriebene akustische Analogierechenmaschine zur Untersuchung der Zustände von π-Elektronen in Molekülen mit kompliziert verzweigtem Elektronengas zu verwenden und ferner ein elektrisches Analogierechengerät zu benützen, um den Einfluss des Potentialverlaufs entlang einer komplizierter gestalteten Molekülkette zu untersuchen (diese Möglichkeit ergibt sich auf Grund der Tatsache, dass bei Betrachtung gewisser elektrischer Siebketten dieselbe Differentialgleichung auftritt, welche auch das Verhalten von π-Elektronen in einem Feld veränderlicher potentieller Energie beschreibt[1]). Bei der Ermittlung der Intensität von Absorptionsbanden können ebenfalls komplizierte Berechnungen umgangen werden, indem man ein einfach herzustellendes Gebilde aus Karton durch Anlegen eines Gewichts in eine schwebende Lage bringt und die Grösse dieses Gewichts feststellt[2].

Zusammenfassend ist zu erkennen, dass man auf Grund weniger Postulate (Wellen-Partikel-Dualität, Variationsprinzip, Pauli-Prinzip, Orthogonalitätsrelation) zu einer rohen Deutung des Zustandekommens und der Eigenschaften der zahlreichen, verschiedenartigen Moleküle, die bekannt sind, gelangen kann. Man ist dabei genötigt, stark vereinfachende Modellvorstellungen zugrunde zu legen.

Summary

As a new approach to the interpretation of chemical bonding a method has been developed based on the concept of the electron gas. This method derives from the fact that molecular electron clouds possess similar shapes to the charge clouds of electrons which are confined to boxes of suitable shape and dimensions. The easily derived wave functions of the electrons in the box can then be used as simple approximations (test functions) to the wave functions of the molecular electrons. This method thus differs basically from the bond orbital and molecular orbital methods, both of which employ combinations of atomic orbitals for describing the electron states in the molecule.

After an elementary introduction to the fundamentals of quantum theory (wave-particle dualism, variational principle, Pauli exclusion principle and the orthogonality requirement) a discussion is given of the hydrogen atom and the hydrogen molecule ion on this basis and the hydrogen molecule and the water molecule are then considered as simple examples of molecules containing covalent single bonds.

Particularly interesting is the behaviour of the characteristic electrons in unsaturated compounds (the π-electrons) whose charge clouds extend over the whole unsaturated portion of the molecule (see Figs. 10–17). The charge clouds of these electrons are approximated by the charge clouds of electrons enclosed in a box which in imagination is placed along and around this portion of the molecule. The quantum states of such electrons can easily be found due to the far-reaching analogy which exists between the behaviour of an electron in an elongated box and the standing waves produced in a

[1] H. Kuhn, Helv. chim. Acta *34*, 1308, 2371 (1951); Z. Elektrochem. *53*, 165 (1949); J. Chem. Phys. *16*, 840 (1948); *17*, 1198 (1949); Chimia *4*, 203 (1950). – In den obenerwähnten Arbeiten sind die zur Charakterisierung des Potentialverlaufs im Falle der Polyene und der Azapolymethine wesentlichen Parameter zum Teil empirisch auf Grund von Absorptionsdaten festgelegt worden. Unter Zugrundelegung der oben beschriebenen Modellvorstellungen lässt sich der Potentialverlauf und damit die Grösse dieser Parameter ohne Zuhilfenahme von Absorptionsdaten näherungsweise ermitteln.

[1] G. Kron, Phys. Rev. *67*, 39 (1945); J. appl. Phys. *16*, 172 (1945).
[2] H. Kuhn, Helv. chim. Acta *34*, 1318 (1951).

string which is imagined stretched along the box and attached at its ends (see Figs. 11 and 12). If the system of conjugated double bonds extends over several branches in a molecule (e.g. as in the case of guanidinium ion or of fulvene) the states of the π-electrons stand in analogy to the stationary states of the transversal oscillations of a correspondingly branched stretched string fixed at its end (see Figs. 13 and 14).

It is further shown that this new approach to the problem of chemical bonding leads to a simple interpretation of the phenomenon of mesomerism, and enables an easy calculation to be made of the total π-electron charge distribution along the chain, the knowledge of which is of importance in determining the reactive behaviour of the compound. It is also possible in this manner to calculate the energy levels of the π-electron states and thus to reach conclusions about the stability of the compound and to determine the position of its absorption bands in the ultra-violet and visible spectral regions.

Brèves communications - Kurze Mitteilungen
Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. – Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. – Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. – The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

The Autoxidation of Ferrous Ions in Aqueous Solution

Some time ago[1] the following mechanism was proposed for the autoxidation of ferrous ions in aqueous solutions:

$$Fe^{2+} + O_2 \rightarrow Fe^{3+} + O_2^- \quad (1)$$

$$Fe^{3+} + O_2^- \rightarrow Fe^{2+} + O_2, \quad (2)$$
$$(O_2^- + H^+ \rightleftarrows HO_2),$$

$$Fe^{2+} + HO_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-, \quad (3)$$
$$(HO_2^- + H^+ \rightleftarrows H_2O_2),$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH, \quad (4)$$

$$Fe^{+} + OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-. \quad (5)$$

In the light of a recent theoretical discussion[2] of the mechanism of electron transfer processes in solutions, it appears that the primary process, equation (1), has to be given a somewhat different interpretation and should be represented by:

$$Fe^{2+} + O_2 \rightleftarrows (Fe^{3+} \cdot O_2^-) \quad (6)$$

leading to the formation of an ion pair complex, with a corresponding gain of Coulombic energy. A consideration of equation (6) shows that there would still be a great tendency for the reverse process, with restitution of the initial state. It seems, however, that the reverse process can be inhibited to a considerable extent if there are suitable anions (e.g. F^-, $P_2O_7^{4-}$, OH^-) present in the solution which, by reacting with the complex, can lead to its stabilisation according to:

$$(Fe^{3+} \cdot O_2^-) + F^- \rightarrow (F^- \cdot Fe^{3+} \cdot O_2^-). \quad (7)$$

The new complex may eventually break up according to:

$$(F^- \cdot Fe^{3+} \cdot O_2^-) \rightarrow (Fe^{3+} \cdot F^-) + O_2^- \quad (8)$$

or

$$(F^- \cdot Fe^{3+} \cdot O_2^-) + H^+ \rightarrow (Fe^{3+} \cdot F^-) + HO_2 \quad (9)$$

followed again by the sequence of reactions given previously. Thus, one of the functions of these anions is evidently to stabilise the primary complex, apart from complexing the ferric ions and suppressing reaction (2), as suggested previously. In agreement with these views, we have found[1] that under these conditions the rate of autoxidation is given by:

$$\text{rate} \propto [Fe^{2+}]\,[O_2]\,[F^-]. \quad (10)$$

In the absence of these stabilising anions the primary complex should exhibit a great tendency to revert to the initial state and this is in full agreement with the fact that autoxidation of ferrous ions in dilute (acid) solutions is a very slow process. The slow conversion to ferric ions which takes place under these conditions has been reinvestigated and this has confirmed[1] the earlier findings of MACBAIN[2] and LAMB and ELDER[3] – that under these conditions the rate equation conforms to:

$$\text{rate} \propto [Fe^{2+}]^2\,[O_2]. \quad (11)$$

This suggests that stabilisation of the primary complex can not only be brought about by reaction with suitable anions but that there is also a certain amount of stabilisation by the interaction with ferrous ions present in the solution, according to:

$$(Fe^{3+} \cdot O_2^-) + Fe^{2+} \rightleftarrows (Fe^{3+} \cdot O_2^- \cdot Fe^{2+}) \rightleftarrows \quad (12)$$
$$(Fe^{3+} \cdot O_2^{2-} \cdot Fe^{3+})$$

leading to another complex which is also stabilised by Coulombic forces and which may subsequently break up,

[1] J. WEISS, Naturwissenschaften *23*, 64 (1935).
[2] J. WEISS (in preparation).

[1] W. TAYLOR and J. WEISS (in preparation).
[2] J. W. MCBAIN, J. Phys. Chem. *5*, 631 (1901).
[3] A. B. LAMB and L. W. ELDER, J. Amer. Chem. Soc. *53*, 144 (1931).

e.g. according to:

$$(Fe^{3+} \cdot O_2^{2-} \cdot Fe^{3+}) + H^+ \rightarrow 2\ Fe^{3+} + HO_2^- \qquad (13)$$

followed again by the reaction sequence given above.

This somewhat more detailed interpretation of the primary process given above arises from the assumption that, in the case of an endothermic process, an unstable intermediate ionic complex may be stabilised by Coulombic interactions, a principle which appears to have wider applications in the mechanism of electron transfer processes in solution.

A full account will be published elsewhere. J. Weiss

University of Durham, King's College, Newcastle upon Tyne, 1, England, December 1, 1952.

Zusammenfassung

Der Primärprozess des bereits vor einiger Zeit gegebenen Mechanismus der Autoxydation von Ferroionen in verdünnten wässrigen Lösungen wurde erneut diskutiert, besonders im Hinblick auf die Rolle von elektrostatischen Wechselwirkungen bei der Bildung des primären Ionenkomplexes. Es zeigt sich, dass Coulombsche Wechselwirkungen, auch mit anderen in der Lösung vorhandenen Ionen, von Bedeutung für die Stabilisierung des primären Ionenkomplexes sein können, und es ist sehr wahrscheinlich, dass, ganz allgemein, solche Wechselwirkungen bei Elektronenübergangsprozessen in Lösungen in Betracht gezogen werden müssen.

Steroids XL
The Oxidation of Unsaturated Steroidal Alcohols with Manganese Dioxide[1]

Within the last few years the employment of manganese dioxide for the oxidation of polyene aliphatic primary and secondary alcohols to the corresponding aldehydes and ketones respectively has been finding increasing application[2]. Quite recently the scope of this type of reaction was considerably widened by the demonstration[3] that even simple singly unsaturated primary alcohols, such as allyl alcohol, could be oxidized smoothly to the α,β-unsaturated aldehydes. We have been studying for some time the action of manganese dioxide on a variety of unsaturated steroidal alcohols. This study has led to a number of interesting observations, and has resulted in a convenient new route to testosterone, and a simple synthesis of steroidal $\Delta^{4,6}$-dien-3-ones.

The first examples to be studied were Δ^4-cholesten-3β-ol and Δ^4-22a-spirosten-3β-ol, containing the Δ^4-3-ol system (I*a*). In view of the insolubility of many steroids in light petroleum the solvent usually employed for oxidations with manganese dioxide[2], a variety of other solvents were investigated. It was found that oxidation proceeded rapidly by shaking (I*a*) at room temperature with freshly precipitated manganese dioxide in inert solvents such as benzene, chloroform, ethylene chloride, acetone, etc., conversion to the Δ^4-3-ones (I*b*) being complete in *circa* 2 hours; the latter could be isolated in excellent yield. Similarly oxidation of Δ^5-22a-spirostene-3β:7α-diol 3-acetate (II*a*)[1] led to the Δ^5-7-one (II*b*), $\Delta^{9,11}$)-22a-5α-spirostene-3β:12-diol (III*a*)[2] gave the $\Delta^{9(11)}$-12-one (III*b*), and $\Delta^{5:17(20)}$-pregnadiene-3β:21-diol[3] furnished the corresponding 21-aldehyde. All these products were isolated in satisfactory yield.

Δ^4-Cholestene-3β:6β-diol (IV*a*)[4] in benzene solution with manganese dioxide at room temperature was only oxidized at C-3, and Δ^4-cholesten-3-one-6β-ol (IV*b*) was produced in 75% yield. This procedure represents a simple new synthesis of such 6-hydroxylated Δ^4-3-ketones, and has already been applied in other series [*inter al.*: 6β-hydroxy-progesterone (m.p. 181–183°, $[\alpha]^{20}_D$ + 105° (all rotations in $CHCl_3$), λ^{EtOH}_{max} 236 mμ, logε 4·22, found: C, 75·97; H, 9·32), 6β-hydroxy-Δ^4-androstene-3,17-dione[5] (m.p. 192–194°, $[\alpha]^{20}_D$ + 114°, λ^{EtOH}_{max} 236 mμ, logε 4·25, found: C, 75·56; H, 8·81)]. When this reaction was carried out at reflux temperature, the corresponding diketones (IV*c*) were formed.

The observation that a saturated alcohol, such as the 17β-hydroxy grouping, is stable towards manganese dioxide at room temperature opened up the way for a new synthesis of testosterone. Δ^4-Androstene-3:17-dione was reduced with lithium aluminium hydride to what is presumably essentially a mixture of Δ^4-androstene-3β:17β-diol and the 3α:17β-diol[6], which in chloroform solution with manganese dioxide at room temperature was only oxidized at C-3 to yield pure testosterone in 90% overall yield[7]. Investigation into the reaction conditions of the oxidation stage revealed that the amounts of oxide and solvent could be reduced to such an extent without loss in yield, so as to make the large-scale commercial production of testosterone by this method the simplest and most economical yet devised.

The readily available Δ^5-3β-ols (type V) with manganese dioxide in refluxing benzene were found to yield the corresponding $\Delta^{4:6}$-dien-3-ones (VII) in conversions of *circa* 30%. In this way the following dienones (VII) were prepared (properties given only for new compounds): $\Delta^{4:6}$-22a-spirostadien-3-one[8], $\Delta^{4:6}$-cholestadien-3-one, $\Delta^{4:6}$-androstadiene-3:17-dione[8], $\Delta^{4:6}$-androstadien-17β-ol-3-one (6-dehydrotestosterone), $\Delta^{4:6}$-pregnadiene-3:20-dione (6-dehydroprogesterone)[8], $\Delta^{4:6}$-pregnadien-20β-ol-3-one (m.p. 197–199°, $[\alpha]^{20}_D$ + 15°, λ^{EtOH}_{max} 282 mμ, logε 4·54, found: C, 80·41; H, 9·87), $\Delta^{4:6:16}$-pregnatriene-3:20-dione (prepared from $\Delta^{5:16}$-pregnadiene-3β:20β-diol)

[1] Steroids XXXIX. J. Romo, A. Zaffaroni, J. Hendrichs, G. Rosenkranz, C. Djerassi, and F. Sondheimer, Chem. a. Ind. *1952*, 783.

[2] Cf. S. Ball, T. W. Goodwin, and R. A. Morton, Biochem. J. *42*, 516 (1948). – N. L. Wendler, H. L. Slates, N. R. Trenner, and M. Tishler, J. Amer. Chem. Soc. *73*, 719 (1951). – B. C. L. Weedon and R. J. Woods, J. Chem. Soc. 2687 (1951). – E. A. Braude *et al.*, *ibid.* 1755 (1951); 1419, 1430 (1952). – K. R. Farrar, J. C. Hamlet, H. B. Henbest, and E. R. H. Jones, *ibid.* 2657 (1952); R. Ahmad, F. Sondheimer, B. C. L. Weedon, and R. J. Woods, *ibid.* 4089 (1952).

[3] J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen, and T. Walker, J. Chem. Soc. *1952*, 1094.

[4] *Inter al.*, V. A. Petrow, O. Rosenheim, and W. W. Starling, J. Chem. Soc. *1938*, 677.

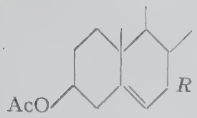
[5] The relationship between these compounds with the known corresponding 6-acetoxy-Δ^4-3-ones [M. Ehrenstein, J. Org. Chem. *6*, 626, 908 (1941)] will be discussed in a forthcoming detailed paper.

[6] Cf. W. G. Dauben, R. A. Micheli, and J. F. Eastham, J. Amer. chem. Soc. *74*, 3852 (1952).

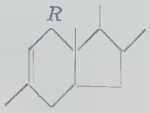
[7] This preferential oxidation has recently been carried out in these laboratories by means of Raney nickel in acetone, albeit in poorer yield (J. Romo, G. Rosenkranz, and C. Djerassi, to be published).

[8] Identified by comparison with an authentic specimen.

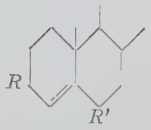
(I*a*): R = —OH
(I*b*): R = =O



(II*a*): R = ···OH
(II*b*): R = =O

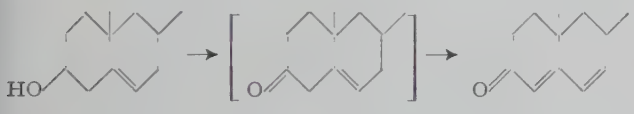


(III*a*): R = ~OH
(III*b*): R = =O



(IV*a*): R = R' = —OH
(IV*b*): R = =O; R' = —OH
(IV*c*): R = R' = =O

(m.p. 253–256°, $[\alpha]^{20}_D$ + 144°, λ^{EtOH}_{max} 240 and 284 mμ, log ε 4·21 and 4·53 respectively, found: C, 81·58; H, 8·69), $\Delta^{4:6}$-pregnadien-17α-ol-3,20-dione[1] (m.p. 240–242°, $[\alpha]^{20}_D$ + 21°, λ^{EtOH}_{max} 284 mμ, log ε 4·53, found: C, 77·13; H, 8·77), $\Delta^{4:6}$-pregnadien-21-ol-3,20-dione acetate, and $\Delta^{4:6}$-pregnadiene-17α,21-diol-3,20-dione 21-acetate (6-dehydro Substance S acetate[1]) (m.p. 218–220°, $[\alpha]^{20}_D$ + 104°, λ^{EtOH}_{max} 284 mμ, log ε 4·48, found: C, 71·64; H, 8·15). This method for converting V to VII is similar to that of WETTSTEIN[2]. In common with the latter method it appears to proceed via the Δ^5-3-one (VI), for when such a compound (Δ^5-pregnene-3:20-dione) was treated with manganese dioxide at room temperature, the corresponding $\Delta^{4:6}$-dien-3-one (VII) was produced smoothly. The present method, although it appears to give yields similar to those obtained by the WETTSTEIN procedure, has the advantage that no D-homo rearrangement occurs with 17α-hydroxy-20-ketones, and that saturated hydroxyl groups elsewhere in the molecule do not have to be protected.



(V) (VI) (VII)

Further applications of the above described types of oxidation are being studied in these laboratories.

F. SONDHEIMER and G. ROSENKRANZ

Research Laboratories, Syntex, S.A., Laguna Mayran 413, Mexico D. F., November 15, 1952.

Zusammenfassung

Die Oxydation gewisser Allylalkohole in der Reihe der Steroide mit MnO_2 liefert bei Zimmertemperatur die entsprechenden α,β-ungesättigten Ketone bzw. Aldehyde. Δ^4-3β, 6β-Diole werden bei Zimmertemperatur nur an C-3 angegriffen, womit eine bequeme Methode zur Darstellung der interessanten Δ^4-6β-hydroxy-3-Ketone gegeben ist.

Gesättigte Alkohole reagieren in der Kälte nicht. Daraus ergibt sich eine neue Synthese des Testosterons in 90prozentiger Ausbeute, ausgehend von Δ^4-Androsten-3,17-dion: Reduktion dieser Verbindung mit $LiAlH_4$ und MnO_2-Oxydation des entstandenen Diolgemisches. MnO_2-Oxydation von Δ^5-3β-hydroxy Steroiden, vorzugsweise unter Erwärmung, liefert $\Delta^{4:6}$-Dien-3-Ketone.

[1] That no D-homo rearrangement had occurred was indicated by the fact that 17*a*-hydroxy-20-ones were unaffected when subjected to the conditions employed for the preparation of this substance.

[2] A. WETTSTEIN, Helv. chim. Acta *23*, 388 (1940).

Über die Struktur der nativen D-Polyglutaminsäure

Die Konstitutionsfrage der nativen D-Polyglutaminsäure, die in einheitlichem Zustand zuerst von IVÁNOVICS und BRUCKNER[1] isoliert wurde, ist noch umstritten. Bewiesen ist nur, dass die D-Polyglutaminsäure beider Herkunft, nämlich aus der Kapsel der Milzbrandbazillen und aus dem Nährboden der Bac.-subtilis-Gruppe angehörenden Sporenträger, ein vollständig aus Glutaminsäure-Resten aufgebautes Polypeptid darstellt[2], wie dies schon früher angenommen wurde[3]. Umstritten blieb noch die Frage, ob die Glutaminsäure in Form von α-Glutamyl- (IV) oder γ-Glutamyl-Resten in das Polypeptid eingebaut ist[4]. Besonders eingehend erörterten diese Frage HANBY und RYDON[5] und kamen zum Schluss, dass aus der Milzbrandbazillen-Kapsel gewonnene Präparate verhältnismässig kleineren Molgewichtes (zum Beispiel 6000) nur α-Gutamyl-Bindungen (IV) enthalten können, während in Präparaten höhern Molgewichtes stellenweise, jedoch in untergeordnetem Masse, auch γ-Glutamylketten (I) eingebaut sein können.

Wir haben vor kurzem gezeigt[6], dass der Curtiussche Abbau und eine darauffolgende saure Hydrolyse des Polyhydrazids der aus geeigneten Bac.-subtilis-Stämmen isolierten D-Polyglutaminsäure vom durchschnittlichen Molgewicht 6400 (die nach serologischen und analytischen Belegen mit der aus der Milzbrandbazillen-Kapsel isolierten D-Polyglutaminsäure ungefähr gleichen Molgewichtes gleich zu sein scheint[1]) in präparativ nachweisbarer Menge nur β-Formylpropionsäure (III), jedoch keine α·γ-Diaminobuttersäure (VI) liefert. Daraus wurde auf das Vorherrschen der γ-Glutamyl-Bindungen geschlossen, um so mehr, da der analoge Abbau des Polyhydrazids synthetisch gewonnener α-L-Polyglutamin-

[1] G. IVÁNOVICS und V. BRUCKNER, Naturwissenschaften *25*, 250 (1937); Z. Immunforsch. *90*, 304; *91*, 175 (1937).

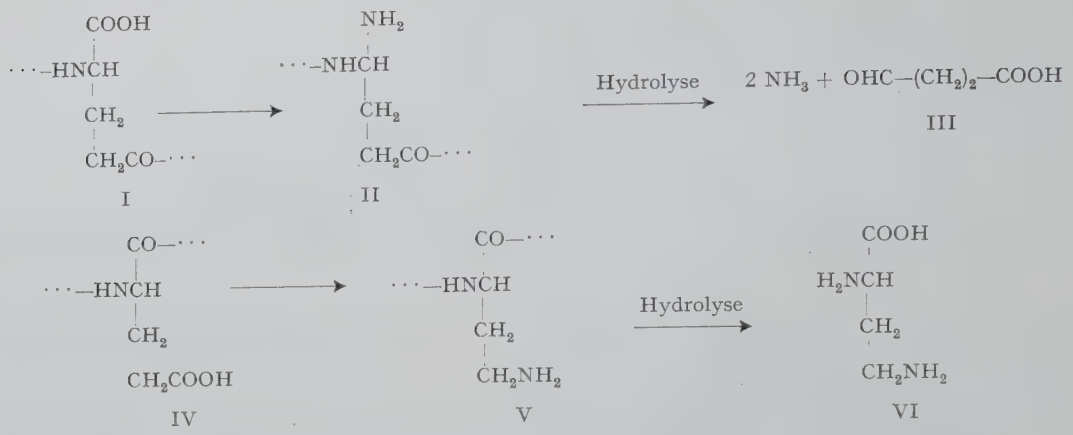
[2] M. BOVARNICK, J. Biol. Chem. *145*, 415 (1942). – W. E. HANBY und H. N. RYDON, Biochem. J. *40*, 297 (1946). – G. PONGOR, Exper. *6*, 421 (1950).

[3] G. IVÁNOVICS und V. BRUCKNER, Naturwissenschaften *25*, 250 (1937); Z. Immunforsch. *90*, 304; *91*, 175 (1937). – V. BRUCKNER, G. IVÁNOVICS und M. KOVÁCS OSKOLÁS, Magyar. Chem. Folyóirat *45*, 131 (1939); vgl. Chem. Zentr. *1*, 3280 (1940) und Chem. Abstr. *34*, 3766 (1940). – V. BRUCKNER und M. KOVÁCS OSKOLÁS, Acta Univ. Szegediensis (Chem. et Phys.) *1*, 144 (1943); vgl. Chem. Abstr. *41*, 7423 (1947).

[4] M. BOVARNICK, J. Biol. Chem. *145*, 415 (1942). – W. E. HANBY und H. N. RYDON, Biochem. J. *40*, 297 (1946). – V. BRUCKNER, G. IVÁNOVICS und M. KOVÁCS OSKOLÁS, Magyar Chem. Folyóirat *45*, 131 (1939); vgl. Chem. Zentr. *1*, 3280 (1940) und Chem. Abstr. *34*, 3766 (1940). – V. BRUCKNER und M. KOVÁCS OSKOLÁS, Acta Univ. Szegediensis (Chem. et Phys.) *1*, 144 (1943); vgl. Chem. Abstr. *41*, 7423 (1947). – H. N. RYDON, Biochemical Society Symposia, Nr. 1, S. 42 (Cambridge 1948).

[5] W. E. HANBY und H. N. RYDON, Biochem. J. *40*, 297 (1946).

[6] J. KOVÁCS und V. BRUCKNER, Research *5*, 194 (1952); Chem. Soc. *1952*, 4255.



säure in der Tat zur erwarteten α·γ-Diaminobuttersäure führte[1].

Beim geschilderten Abbau der nativen D-Polyglutaminsäure konnten nur 14,5% derjenigen β-Formylpropionsäure-Menge in Form ihres p-Nitrophenylhydrazons isoliert werden, die aus γ-Polyglutaminsäure theoretisch zu erwarten wäre. Diese geringe Ausbeute lässt sich zwar annehmbar begründen, gefährdet aber trotzdem die Zulässigkeit des Rückschlusses auf das Vorherrschen der γ-Glutamyl-Bindungen.

Es wurde jetzt gefunden, dass der mit alkalischer Natriumhypochlorit-Lösung durchgeführte Hofmannsche Abbau und eine darauffolgende saure Hydrolyse des Polyamids der aus geeigneten Bac.-subtilis-Stämmen isolierten D-Polyglutaminsäure in erheblich besserer Ausbeute β-Formylpropionsäure liefert. Aus 50 mg des Polyamids, dessen Amidierungsgrad rund 90% betrug, wurden nach erfolgtem Abbau 38 mg β-Formylpropionsäure-p-nitrophenylhydrazon isoliert. Kontrollversuche zeigten, dass aus 36 mg reiner β-Formylpropionsäure (einer Menge, die aus 50 mg γ-Polyglutaminsäure-polyamid vom Amidierungsgrad 90% theoretisch zu erwarten ist) nach genau derselben Säurebehandlung und weiteren Verarbeitung, wie dies bei der Hydrolyse des Abbauproduktes geschieht, 39–45 mg ihres p-Nitrophenylhydrazons erhalten werden. Dies zeigt nun ganz entschieden an, dass in der untersuchten D-Polyglutaminsäure γ-Glutamyl-Bindungen vorherrschen, und zwar in einem derart überwiegendem Mass, das die Anwesenheit von α-Glutamyl-Bindungen schon äusserst fraglich macht.

Die Beweiskraft dieses Abbauergebnisses liess sich auch dadurch bekräftigen, dass der analoge Abbau des synthetisch dargestellten α-L-Polyglutaminsäure-polyamids (L-Polyglutamin) zu α·γ-Diaminobuttersäure führte und als Abbauprodukt β-Formylpropionsäure hier nicht nachgewiesen werden konnte.

Da im Laufe des Abbaues jeder γ-Glutamyl-Rest 2 Mole NH_3 liefern sollte (I → II → III), während bei α-Glutamyl-Resten dies nicht der Fall ist (IV → V → VI), wurde auch versucht, durch Ammoniakbestimmungen auf das Zahlenverhältnis der zwei Bindungstypen zu schliessen. Es zeigte sich, dass bei geeigneter Arbeitsweise beim Abbau des Polyamids der nativen D-Polyglutaminsäure Ammoniakmengen zu fassen sind, die – übereinstimmend mit den präparativen Ergebnissen – für ein reines γ-Bindungssystem sprechen. Die Zuverlässigkeit dieser Methode bedarf aber einer noch ausführlicheren Überprüfung, da Kontrollversuche zeigten, dass auch beim analogen Abbau des L-Polyglutamins Ammoniak in nicht vernachlässigbarer Menge freigesetzt wird.

Eine ausführliche Mitteilung soll demnächst an anderer Stelle erscheinen.

V. Bruckner, J. Kovács, K. Kovács und H. Nagy

Organisch-Chemisches Institut der Universität Budapest, den 2. Oktober 1952.

Summary

Poly-D-glutamic acid isolated from the culture medium of *Bac. subtilis* was converted to the corresponding polyamide and then subjected to Hofmann degradation and acid hydrolysis. The amount of formed β-formylpropionic acid suggests such a predominancy of the γ-glutamyl bonds that an eventual presence of α-glutamyl bonds hardly requires further consideration.

[1] J. Kovács, V. Bruckner und K. Kovács, Chem. Soc. (im Druck).

Über die Reinigung von Pektinase

Pektinstoffe werden von den Enzymen Pektinase (Polygalakturonase) unter Aufspaltung der glykosidischen Bindungen der Fadenmolekel und Pektase (Pektinesterase) unter Verseifung der Methylestergruppen angegriffen[1]. Beide Enzyme sind oft zusammen anzutreffen, wobei Pektase die Wirksamkeit der Pektinase zu beeinflussen vermag[2] und umgekehrt. Für Untersuchungen über die Eigenschaften der Pektinase ist daher eine quantitative Eliminierung der Pektase unerlässlich. Diese erfolgt meist durch Veränderung des pH-Wertes der Lösung[3] oder Behandlung mit Kationenaustauschern[4] und anderen Adsorptionsmitteln[5]. Dabei war bisher immer ein erheblicher Aktivitätsverlust der isolierten Pektinasekomponente zu beobachten. Auch papierchromatographisch kann eine Trennung, jedoch nur in geringeren Mengen, erreicht werden[6].

Im folgenden wird gezeigt, dass eine quantitative Eliminierung der Pektase aus Enzymmischlösungen durch

[1] Vgl. Z. I. Kertesz, *The Pectic Substances* (Interscience Publ., New York, N. Y. 1951), S. 333 ff.

[2] E. F. Jansen, L. R. Macdonnell und R. Jang, Arch. Biochem. *8*, 113 (1945). – J. Matus, Ber. Schweiz. bot. Ges. *58*, 319 (1948). – R. J. McColloch und Z. I. Kertesz, Food Technol. *3*, 94 (1949).

[3] H. Rothschild, Enzymologia *5*, 359 (1938). – E. F. Jansen und L. R. Macdonnell, Arch. Biochem. *8*, 97 (1945). – H. Lineweaver, R. Jang und E. F. Jansen, Arch. Biochem. *20*, 137 (1949).

[4] R. J. McColloch und Z. I. Kertesz, J. Biol. Chem. *160*, 149 (1945). – P. W. Talboys, Nature *166*, 1077 (1950).

[5] E. Schubert, Nature *169*, 931 (1952); Bioch. Z. *323*, 78 (1952).

[6] W. W. Reid, Nature *166*, 569 (1950).

einfache Perkolation über Gemischtbettionenaustauscher (Dowex-50 in H-Form und Dowex-2 in OH-Form) gelingt, wobei die Aktivität der Pektinase in der Perkolationslösung vollständig erhalten bleibt. Interessanterweise erfolgt bei Perkolation über getrennte Austauscher eine vollständige Inaktivierung der Pektinase in der Perkolationslösung. Die Untersuchungen wurden an Pektinasepräparaten des Handels[1] ausgeführt, die Pektase und häufig weitere Enzyme als Verunreinigungen enthalten (Tab.).

Reinigung von Pektinase an Ionenaustauschern

	Aktivität der Pektinase. Prozentuale Abnahme der Viskosität nach 20 min bei pH 3,9	Aktivität der Pektase. Proz. Abnahme der Methoxylgruppen nach 65 h bei pH 6,0
Enzymlösung, nicht behandelt	83,9	77,6
Enzymlösung, perkoliert über Gemischtbettaustauscher .	83,9	0
Enzymlösung, perkoliert über Kationenaustauscher . . .	4,5	—
Enzymlösung, perkoliert über Anionenaustauscher . . .	0	—

Experimentelles. 4,0 g Pektinase wurden in 80,0 cm³ Wasser gelöst. Je 20 cm³ der Lösung wurden über je 60 cm³ Dowex-50 (H-Form) und Dowex-2 (OH-Form) im Gemischtbett, bzw. getrennt perkoliert und auf 100 cm³ aufgefüllt. Für die Messung der Aktivität der Pektinase wurden je 5 cm³ Enzymlösung zu einer Pektinlösung, enthaltend 0,2 g Pektin, 25 cm³ Wasser und 20 cm³ Azetatpuffer (pH 3,9) gegeben. Die Viskosität der Lösung wurde nach 20 min bei 20° im Ostwald-Viskosimeter gemessen und als Zähigkeitszahl Z ($Z = \eta$ sp/c; c = Milliäq. Uronsäure je 100 cm³ Lösung) angegeben. Die Enzymaktivität wurde durch die prozentuale Abnahme der Zähigkeitszahl (Ausgangswert $Z = 1{,}400$) charakterisiert. Für die Ermittlung der Aktivität der Pektase wurden je 10 cm³ Enzymlösung zu einer Pektinlösung, enthaltend 0,35 g Pektin (mit einem Veresterungsgrad von 64%), und 10 cm³ Azetatpuffer (pH 6,0) gegeben. Die Verseifung der Methylestergruppen wurde durch kolorimetrische Bestimmung des abgespaltenen Methanols mit Chromotropsäure ermittelt[2]. Die Enzymaktivität wurde durch die prozentuale Abnahme der Estergruppen charakterisiert.

Bekanntlich können grosse Molekeln in das Innere von Austauschpartikeln nicht eintreten und stehen mit diesen nur in Kontaktaustausch[3]. Das unterschiedliche Verhalten der Enzyme in Gemischtbett- und getrennten Austauschern bestätigt diese Tatsache und zeigt, dass der pH-Wert innerhalb der Austauschpartikel für die beschriebene Reinigung nicht massgebend sein kann. Das Gemischtbett wirkt wohl auf die Aussenlösung ähnlich einem Puffer von konstantem pH-Wert. Die unveränderte Aktivität der Pektinase muss daher auf eine solche Pufferwirkung zurückgeführt werden. Die Pektase wird wahrscheinlich vom Harz adsorbiert.

[1] Die Pektinase, ein Handelsprodukt der Firma Takamine, Laboratory Inc., Clifton, N.J., USA., wurde in freundlicher Weise von Herrn Dr. F. Weber, Küsnacht, zur Verfügung gestellt.

[2] K. N. Boos, Anal. Chem. *20*, 964 (1948).

[3] H. Deuel, J. Solms und L. Anyas-Weisz, Helv. chim. Acta *33*, 2171 (1950).

Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel der Arbeitsbeschaffungskredite des Bundes ermöglicht. Ich danke bestens für diese Unterstützung.

L. Anyas-Weisz

Agrikulturchemisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, den 3. Dezember 1952.

Summary

A quantitative elimination of pectase from commercial pectinase preparations, without loss of pectinase activity, using mixed-bed systems of cation- and anion-exchangers is reported.

Chromosome Numbers and Sex Mechanism in Euphyllopods

An inspection of Euphyllopod chromosome numbers in Makino's[1] atlas creates the impression of a comparative uniformity within this group; $n = 12$ appears to be the prevalent number, with the exception of *Artemia salina* ($n = 21$) and its parthenogenetic polyploid races and of *Apus sp.*, whose number is based on a very old reference ($2n = 10$, Moore, 1893).

The study of some Euphyllopod species from Israel has shown that the chromosome number in this group is far from uniform. The Table lists the complements of four species, as determined from aceto-orcein and aceto-lacmoid squashes and from sectioned material, fixed in Barigozzi, Bouin, Carnoy or Flemming and stained with Heidenhain's haematoxylin. The Notostracan *Lepidurus* ranges lowest in the list with $n = 6$. *Chirocephalus bairdi* Br. agrees with other species of the genus in possessing the number $n = 12$. This number is increased by one in *Branchinecta ferox* M. Edw. ($n = 13$). *Streptocephalus torvicornis* Waga has $n = 18$, i.e. exactly three times the number of *Lepidurus*.

Chromosome numbers of the four species examined

	Haploid number (n)	Number of animals examined	
		Males	Females
Tribe: *NOTOSTRACA*			
Lepidurus sp. (*productus* Bosc. ?) . . .	6	14	—
Tribe: *ANOSTRACA**			
Chirocephalus bairdi Br. .	12	15	7
Branchinecta ferox M. Edw.	13	16	3
Streptocephalus torvicornis Waga	18	20	4

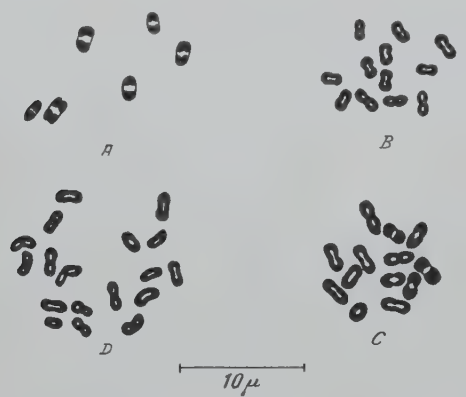
* The author is much indebted to Dr. Enrico Vannini, Modena, for kindly determining the Anostracan species.

It is true that the Notostraca are considered to belong to a different tribe than the other three species listed. Nevertheless, it is not without interest to record the low number in this group and to consider, whether it may constitute the basic complement, of which 12 and

[1] S. Makino, *Chromosome numbers in animals*, Iowa State College Press (1951).

18 are simple multiples. Claims of the existence of polyploid series among bisexual animals are generally rejected on the ground that the observed numbers are not exact multiples of any basic number (White[1]). In the present instance, too, it will be argued that the existence of $n = 13$ in *Branchinecta* points to mechanisms other than polyploidy (structural changes or simple aneuploidy), which must have been at work among the Anostraca.

It has been shown (Goldschmidt[2]), that the higher polyploid races of *Artemia salina* Leach tend to accumulate extra chromosomes in fluctuating numbers. Stebbins[3] points out that in plants, aneuploidy superimposed on polyploidy may obscure the original multiple numbers. The Figure, illustrating the meiotic sets of the four species, does not lend itself too easily to an interpretation based on "fragmentation" or "fusion". It is hard to visualize the structural changes which might have converted the 6 bivalents of *Lepidurus* into the 18 elements of comparable size present in *Streptocephalus*, or *vice versa*.



Diakinesis stages of males, aceto-orcein squashes.
A Lepidurus? productus Bosc. *B Chirocephalus bairdi* Br.
C Branchinecta ferox M. Edw. *D Streptocephalus torvicornis* Waga

Most authors maintain that polyploidy in animals occurs mainly in conjunction with parthenogenesis ("Muller's principle", White[4]). Males were common in all the four species collected in different localities in Israel. The need for fertilization in the three Anostracan species was confirmed by keeping isolated females in the laboratory. Their eggs, in contradistinction to the eggs of females which are allowed to copulate, are blocked indefinitely in the oviduct, their development being arrested at metaphase of the first reduction division. – *Lepidurus* is stated (Wesenberg-Lund[5]), to reproduce by parthenogenesis in many regions, where males are absent or rare. Further observations are needed on its mode of reproduction in this country where males occur regularly.

Since bisexual reproduction is the rule, at least in some Euphyllopods, and since polyploidy may possibly have been involved in their evolution, their sex determining mechanism deserves especial interest. Pai[6] describes an X-O mechanism in *Chirocephalus nankinensis*. A careful search was therefore made for univalents at meiosis in the present material. No odd chromosomes, nor any distinctly unequal bivalents were found in males of any of the species. In the three Anostraca the females were examined, and their complements agreed in number with those of the males.

Elisabeth Goldschmidt

Department of Zoology, Hebrew University, Jerusalem, Israel, October 24, 1952.

Zusammenfassung

Die Chromosomenzahlen bei vier Euphyllopoden aus Israel betragen $n = 6$ (*Lepidurus productus* Bosc.?), $n = 12$ (*Chirocephalus bairdi* Br.), $n = 13$ (*Branchinecta ferox* M. Edw.) und $n = 18$ (*Streptocephalus torvicornis* Waga). Die höheren Zahlen, mit Ausnahme von 13, sind genaue Vielfache von 6. Das Beispiel von *Artemia salina* hat gezeigt, dass Aneuploidie im Gefolge von Polyploidie auftreten kann. In polyploiden Reihen muss daher mit möglichen Abweichungen von den genauen Vielfachen der Grundzahl gerechnet werden. – Im Gegensatz zu *Chirocephalus nankinensis*, bei dem Pai[1] einen X-O-Mechanismus beschreibt, besassen alle hier behandelten Arten gerade Chromosomenzahlen im männlichen Geschlecht.

[1] M. J. D. White, Amer. Nat. *80*, 610 (1946).
[2] E. Goldschmidt, *Fluctuation in chromosome number in Artemia salina* J. Morph. *91*, 111 (1952).
[3] G. L. Stebbins, *Variation and Evolution in Plants* (Oxford University Press, 1950), pp. 328 and 458.
[4] M. J. D. White, Amer. Nat. *80*, 610 (1946).
[5] C. Wesenberg-Lund, *Biologie der Süsswassertiere* (Springer-Verlag, Wien, 1939).
[6] S. Pai, Exp. Cell Res. Suppl. *1*, 143 (1949).

[3] S. Pai, Exp. Cell Res. Suppl. *1*, 143 (1949).

N-Lost- (N-mustard-)Wirkung und chromonemaler Spiralisationsgrad

Eine Analyse der Zellkernveränderungen in Lymphknoten-Serienpunktaten während klinischer Behandlung mit N-Lost bei Lymphogranulomatose, Lymphosarkomatose und lymphatischer Leukämie ergab folgende morphologisch fassbare Zellreaktionen[1]:

1. Die Mitosen können im Stadium der Umordnung der Chromosomen in die Metaphaseplatte und während des Aufenthaltes in dieser gebremst werden. Daraus resultiert ein Anstieg der absoluten Metaphasehäufigkeit (zytostatische Wirkung). Diese Reaktion hat *keinen* fassbaren Einfluss auf das Krankheitsbild.

2. Den Beginn der Remission (Rückgang der Drüsenschwellungen) kennzeichnen: a) Schwere Chromosomenzerstörungen vor allem in der Meta- und Anaphase (totale Pyknose aller Chromosomen) als Folge einer vor Beginn der eigentlichen Mitose gesetzten Schädigung («Ruhekerngiftstörung» Marquardts[2]). b) Primäre, das heisst *ohne vorangegangene Zellteilung* auftretende charakteristische Reaktionen der Ruhekerne: Massenzunahme und Vermehrung der Nukleoli, Hyper- und Hypochromasien und schliesslich vollständige vakuoläre Entartung im Bereich des Chromatinnetzes unter längerem Erhaltenbleiben der Nukleolen.

Das zytomorphologische Substrat der klinischen N-Lost-Wirkung betrifft also nicht die Kernteilungen, sondern die sogenannten «Ruhekerne». Die Tatsache, dass die typischen «Mitosegifte»[3] (zum Beispiel Colchicin) keine fruchtbringende klinische Anwendung gefunden haben, lässt an der praktischen Bedeutung des rein zytostatischen Prinzips etwa durch Suche nach einem «krebsspezifischen Mitosegift» überhaupt zweifeln. Dass die Hemmung der Mitose oder die während der Teilung

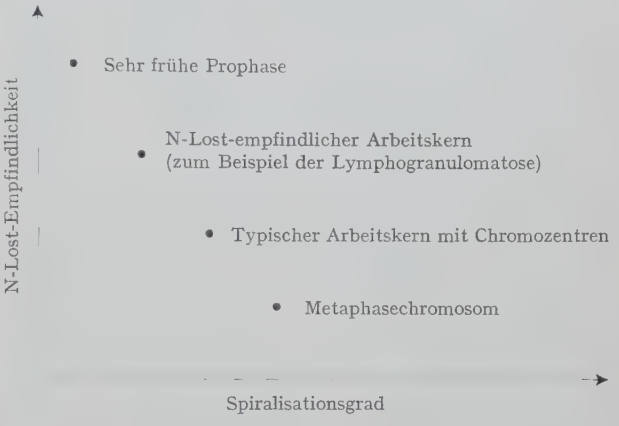
[1] E. Grundmann, Z. exper. Med. *118*, 489 (1952).
[2] H. Marquardt, Exper. *5*, 31 (1949).
[3] R. J. Ludford, Arch. exper. Zellforsch. *18*, 411 (1936). – H. Lettre, Naturwissenschaften *33*, 75 (1946) u.a.

erfolgenden Zerstörungen der Zellen nicht für den klinischen Effekt verantwortlich zu machen sind, zeigten ferner die massiven Harnsäureausscheidungen[1] und der oft verzögerte, aber dann dramatisch einsetzende Schwund der Lymphknotenschwellungen.

Die Betonung der Ruhekerngift-Eigenschaft im strengen Sinne steht im Gegensatz zu den vielen Befunden, die eine ganz besondere Empfindlichkeit des Zellteilungsgeschehens gegen N-Lost bewiesen haben. Auch wir konnten auf Mitosehemmung und -störung hinweisen, wenn auch keine Beziehung zum klinischen Effekt herzustellen war. Immerhin sind schwere Eingriffe durch die N-Lost-Therapie in rasch proliferierenden Geweben (Knochenmark, Hoden) Tatsache (Proliferationsgift)[2]. N-Lost hat also zwei einander anscheinend widersprechende Eigenschaften: 1. Diejenigen normalen Gewebe sind am empfindlichsten, die am meisten Zellteilungen aufweisen. 2. Vom Blickpunkt der Zelle aus ist allein der Ruhekerngift-Effekt entscheidend.

Im Bemühen um das beide Eigenschaften verbindende Prinzip ergibt sich folgende These für die *chromonemale Wirkungsabhängigkeit* des N-Losts:

Voran ist festzustellen, dass ein bestimmtes Zellkernstadium in einem mitosereichen Gewebe mit den N-Lost-empfindlichen Ruhekernen strukturelle Gemeinsamkeiten aufweist: die sehr frühe Prophase, also das Stadium vorübergehender maximaler Entspiralisation *aller* Chromosomenteile. Im sogenannten «Ruhe-», «Arbeits-» oder «Interphasekern» sind zwar auch die Chromosomen entspiralisiert vorzustellen, aber zur Erfüllung der spezifischen Zellaufgaben in einer für jeden Zelltyp spezifischen Weise: An verschiedenen Stellen erscheinen Chromatinverdichtungen (Chromozentren), Leitbahnen für nukleoläres Material werden sichtbar, ja der gesamte Arbeitskern ist, wie Altmann und Meny[3] gezeigt haben, im Sinne eines «Funktionsformwechsels» in stetem Gestaltwandel begriffen. Dies ist aber nach unseren heutigen Vorstellungen eng an Kondensations- bzw. Spiralisationsschwankungen geknüpft, das heisst, die Chromonemen des Arbeitskernes sind nicht völlig entspiralisiert, sondern stets zu einem grossen Teil kondensiert. Dieser Funktionsformwechsel sistiert in der Prophase: In einem bestimmten, sehr frühen Stadium, ehe die Chromosomen sichtbar werden, besteht der Kernraum bei guter Fixierung aus feinen, gleichmässig verteilten Chromatinpünktchen. Die gleiche Struktur hat aber das Kernbild zum Beispiel der typischen Lymphogranulomatose, ja die gleichmässige Granulierung dient im Verein mit den intensiv färbbaren Nukleolen geradezu als zytologisches Charakteristikum dieser Zellen, die ihrerseits klinisch besonders lostsensibel sind. Auch die Zellkerne der beiden von uns genauer analysierten Lymphosarkomatosen zeigten das gleiche Strukturprinzip. Diese Zellkerne zeichnet also eine bestimmte Funktionsstruktur aus, die auffällige Gemeinsamkeiten mit der ganz frühen Prophase aufweist. Da man analog dem Angriff der ionisierenden Strahlen die Hauptschädigung, die sich in der nächsten Teilung manifestiert, in die sehr frühe Prophase legen muss, lässt sich in der Folge: sehr früher Prophasekern → N-Lost-empfindlicher Funktionskern → typischer Arbeitskern, ein ansteigender Kondensations- bzw. Spiralisationsgradient auffinden, der umgekehrt proportional der N-Lost-Sensibilität verläuft. Der maximale Spiralisationsgrad der Chromonemen als Metaphasechromosomen ist, wie wir aus der Röntgenpathologie der Mitose wissen, mit einer relativ hohen Unempfindlichkeit des Chromosoms als solchen für diese Teilung gekoppelt, so dass sich dieses Schema durchaus in dieser Richtung ergänzen lässt. So ergibt sich die schematische Darstellung der Abbildung. – Jede Entspiralisation der Chromatiden ist aber mit einer Hydratation verbunden, die wiederum die Wirkung der N-Lost-Moleküle begünstigen muss, wahrscheinlich erst ermöglicht. Butler und Mitarbeiter[1] folgern aus ihren neuen biochemischen Analysen einen direkten Angriff des N-Lost am Desoxyribonukleoproteid-Molekül, dessen hochpolymere Ketten entweder in ihre Strukturkomponenten zerlegt werden oder zerbrechen.



Schematische Darstellung der umgekehrten Proportionalität von Spiralisationsgrad der Chromonemen und N-Lost-Empfindlichkeit.

Die These von der umgekehrten Proportionalität zwischen Spiralisationsgrad der Chromonemen und N-Lost-Sensibilität erklärt: 1. die bevorzugte Empfindlichkeit aller Zellteilungen, da sie ja mit der ganz frühen Prophase, die möglicherweise mit der energetisch wichtigen «Antephase» Bulloughs[2] identisch ist, ein besonders empfindliches Stadium durchlaufen. Damit wird aber der Therapie meist die entscheidende Grenze gesetzt (Leukopenie usw.). Sie erklärt ferner 2. die N-Lost-Resistenz der überwiegenden Mehrzahl der Karzinome; denn die Voraussetzung für einen klinischen Erfolg ist die Zerstörung der Ruhekerne, die elektiv in den malignen Zellen nur möglich ist, wenn ihr Spiralisationsgrad und damit ihr Hydratationsgrad dem der frühen Prophase normaler Somazellen ähnelt, und die meisten Karzinomzellen zeichnen sich gerade durch eine chromozentrenreiche, also den Ruhekernen der meisten Somazellen ähnelnde Struktur aus. – Die Beziehung zwischen N-Lost-Sensibilität und dem chromonemalen Spiralisationsgrad bedingt weiterhin 3. die neuerdings wieder von Billerbeck[3] in den Vordergrund gerückte Schädigung des gesamten retikulo-endothelialen Zellsystems; denn auch die typische RES-Zelle besitzt ein feingranuläres Kerngerüst wie etwa die Lymphogranulomzelle, ist also ebenfalls durch ein im Verhältnis zu den anderen Somazellen stark entspiralisiertes und dehydratisiertes Chromonemengerüst ausgezeichnet. Die These vermag noch nicht die Frage nach den Ursachen der unterschiedlichen Empfindlichkeit gleichbenannter pathologischer Gewebe zu beantworten.

[1] H. E. Bock, R. Gross und H. U. Riethmüller, Verh. dtsch. Ges. inn. Med. *1949*, 389.

[2] H. E. Bock, Strahlenther. *84*, 77 (1951).

[3] H. W. Altmann und R. Meny, Naturwissenschaften *39*, 138 (1952).

[1] J. A. V. Butler *et al.*, Nature *167*, 844 (1951) und *168*, 985 (1951).

[2] W. S. Bullough, J. Endocrinol. *6*, 350 (1950).

[3] K. Billerbeck, Zbl. Path. *88*, 25 (1951).

Diese Abhängigkeit der klinischen N-Lost-Wirkung vom chromonemalen Spiralisationsgrad macht aber weiterhin verständlich, warum bei niedriger therapeutischer Dosierung eine Leukopenie auch ohne Effekt am malignen lymphatischen Gewebe auftreten kann. Die Dosis reichte in einem solchen Falle wohl aus, diejenigen normalen und pathologischen Zellen aller Organe zu schädigen, die sich gerade in der frühen Prophase befanden, nicht aber um die Ruhekerne des malignen Gewebes zu zerstören. Je nach dem Spiralisations- und damit Hydratationsgrad, in dem die Ruhekern-Chromonemen des malignen Gewebes vorliegen, tritt mit Dosiserhöhung der therapeutische Erfolg ein. Er wird aber nur dann möglich, wenn der chromonemale Hydratationsgrad der Kerne der malignen Zellen wesentlich unter dem der normalen Somakerne liegt. Denn eine noch höhere Dosis muss die normalen Somazellen schädigen, allen voran die durch lockere, stark hydratisierte Chromonemen ausgezeichneten RES-Zellen.

Die morphologisch fassbaren frühesten Reaktionen der Ruhekerne (Zunahme von Grösse und Farbintensität der Nukleolen) könnten das Äquivalent einer gesteigerten Kerntätigkeit darstellen, denn nach Caspersson[1] stellen derartige Veränderungen eine Bereitschaft zu erhöhter Eiweissproduktion des Zellkerns dar. Damit wäre bei sehr niedrigen Dosen sogar eine Anregung der an die RES-Zellen gebundenen Immunitätsreaktionen des Organismus möglich. Andererseits kann es sich bei der Zunahme der Nukleolenmasse aber auch um eine Hemmung der Abgabe nukleolärer Substanz in das Zytoplasma handeln, die sich nach den Befunden Altmanns[2] auf chromosomalen oder chromonemalen Wegen vollzieht, intakte Chromonemen also voraussetzt. Diese Frage muss weiteren Untersuchungen überlassen bleiben.

E. Grundmann

Medizinische Klinik der Universität Marburg a.d. Lahn, den 1. September 1952.*

* Jetzt: Pathologisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

Summary

From caryological tests on the lymph nodules punctate during N-mustard cure, it is concluded that the destruction of the resting nuclei without subsequent mitosis is solely responsible for the clinical action. Between N-mustard sensitivity and the condensation or spiralisation grade of the chromosomes, there seems to be an inverse proportionality which explains the special sensitivity of the very early prophase and certain forms of the resting nuclei.

[1] T. Caspersson, *Cell Growth and Cell Function* (Norton-Co., New York, 1950).
[2] H. W. Altmann, Naturwissenschaften *39*, 348 (1952).

The Lamellated Structure of the Nerve Myelin Sheath as Revealed by High Resolution Electron Microscopy

Great numbers of thin membranes were originally isolated from peripheral nerves by means of fragmentation by Sjöstrand[1], using a technique similar to the one applied for isolating the unit discs of the retinal rod outer segments[1]. As these membranes besides collagen fibrils represented the mayor part of the material obtained and the polarisation optical and X-ray data indicated the existence of concentrically arranged alternating protein lipid layers, it was assumed that they represented myelin sheath elements.

The justification of this assumption was further supported by Fernández-Morán's observations on sections[2]. In thin fragments of the myelin sheath he was able to demonstrate series of parallel lines with a regular spacing of 80–90 Å in rat and cat nerves. As his specimens represented rather small fragments he was not able to see whether these lines were concentrically arranged around the whole nerve fiber. Neither could he conclude whether this arrangement was uniform through the entire myelin sheath.

In ultra-thin sections of the osmium fixed mouse sciatic nerve, embedded in N-butul-metacrylate, and using an improved technique[3], it has been possible to obtain high resolution pictures of complete cross sections of myelinated nerve fibres. The Figure shows a part of such a complete cross section at 160,000 times magnification.

An extremely regularly arranged system of concentric lines running continuously all around the entire myelin sheath has been observed. These lines are rather uniformly spaced through the whole myelin sheath.

In addition to these lines, characterized by their high contrast, there appears a thin line (indicated by the arrows in the figure) with less contrast between each of these principal lines. In connection with these intermediate lines minute dots of high contrast are regularly seen. These dots represent more opaque regions within the intermediate lines.

The spacing between the thicker, principal lines was found to be $119 \pm 1{\cdot}5$ when measured on 20 cross-sectioned nerve fibres. This value represents the mean value for about 1200 spacings included in the measurements. The coefficient of variation was 6%. The thickness of these lines varies considerably with the focusing of the objective lens. It is therefore necessary to measure the thickness on in-focus pictures of through-focus series. Such measurements give a thickness of about 25 Å, which measure corresponds to the resolution of the EMG's obtained during this study[4].

The intermediate line is located half way in between adjacent principal lines, thus dividing the ca. 95Å wide space in between the adjacent principal lines into two equal parts.

Both the principal and the intermediate lines appear granular. This appearance, the slightly irregular course of the lines and their behaviour at minor artificial cracks of the myelin sheath, show that we are not dealing with a diffraction effect but a true image.

The principal lines presumably form the basic structure of the thin membranes originally observed in fragmented material. The more opaque dots obviously correspond to the opaque dots observed on these isolated membranes, where the dots are arranged in groups.

The principal lines presumably represent protein membranes separated by the radially orientated lipid molecules. The distance between the principal lines cor-

[1] F. S. Sjöstrand, Proc. Conf. Electr. Micr. Delft *1949*, 144 (1950); Nature *165*, 482 (1950).

[1] F. S. Sjöstrand, J. Appl. Phys. *19*, 1188 (1948); J. Cell. and Comp. Physiol. *33*, 383 (1959).
[2] H. Fernández-Morán, Exp. Cell Res. *1*, 309 (1950); Exp. Cell Res. *3*, 282 (1949).
[3] F. S. Sjöstrand, J. Cell and Comp. Physiol. (in press).
[4] This figure for the resolution is based on measurements, 25 Å representing the shortest distance between two image points being resolved.

The myelin sheath of a thick cross-sectioned nerve fiber about 4 μ of the mouse sciatic nerve. Ultra-thin section. Magnification 160,000 ×. This picture is the slightly under-focussed picture of a through-focus series. It was selected because of the higher contrast compared to the in-focus picture in spite of the latter representing the higher resolution.

responds roughly to the thickness of a bimolecular layer of lipids. The intermediate lines would then correspond to the ends of the lipid molecules being in mutual contact. This interpretation would fit in with X-ray and polarisation optical data except for the distance between the principal lines being a little larger than would be expected from X-ray data, obtained recently by FINEAN[1] on fresh frog nerve. It is also larger than the electron microscope data obtained by FERNÁNDEZ-MORÁN[2] on cat nerve. These discrepancies may presumably be due to the differences regarding the species investigated and the different preparation techniques used.

The differences regarding the opacity is presumably due to a differential adsorption and eventual reduction of the osmium tetroxide to the protein components and to one specific part of the lipid molecules. The more opaque dots might indicate the location of lipid components which are especially active with respect to osmium tetroxide and might show a non-uniform arrangement of the mixture of lipid molecules.

F. S. SJÖSTRAND

Department of Anatomy, Karolinska Institute, Stockholm, October 20, 1952.

Zusammenfassung

Die Struktur der Markscheide peripherer Nervenfasern wurde an ultradünnen Schnitten bei hoher Auflösung im Elektronenmikroskop untersucht. Die Markscheide besteht aus regelmässig konzentrisch angeordneten Lamellen, die rund 25 Å dick sind. Der mittlere Abstand zwischen den Lamellen beträgt 120 Å. Die Räume zwischen den einzelnen Hauptlamellen werden durch Zwischenlamellen halbiert.

[1] J. B. FINEAN, Exp. Cell Research (in press).
[2] H. FERNÁNDEZ-MORÁN, Exp. Cell Res. *3*, 282 (1952).

Die Intensitätsfunktion der Cochlearpotentiale nach intravitalem und postmortalem akustischem Trauma

Die durch akustisches Trauma (AT.) verursachte Reduktion der Cochlearpotentiale (CP.) wurde bisher vor allem hinsichtlich ihrer Frequenzabhängigkeit geprüft. Die charakteristische Verschiebung der Intensitätsfunktion bei Anoxie bzw. Tod des Versuchstieres legte es nahe, den Einfluss des AT. auf die Beziehung zwischen Schalldruck und Potentialamplitude sowie die Frage seiner postmortalen Wirksamkeit näher zu untersuchen.

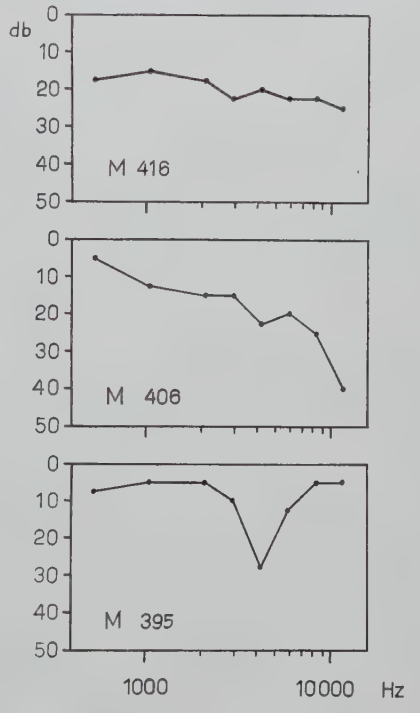


Abb. 1. Elektroaudiogramme (Schwellenmethode) von 3 Meerschweinchen mit akustischem Trauma (Funkenknall). Abszisse: Frequenz des Prüfreizes, Ordinate: Verlust in Dezibel.

Versuchstiere waren 53 Meerschweinchen (150–270 g) in Urethannarkose (1,8 g/kg). Die CP. wurden von der basalen Windung der linken Schnecke abgeleitet (Elektrode nach DAVIS). Technische Einzelheiten über Verstärkung und akustische Prüfreize sind früheren Veröffentlichungen zu entnehmen. Zur Sicherung konstanter Versuchsbedingungen wurde die akustische Traumatisierung *in situ* durchgeführt und an Stelle des üblichen Pistolenknalls der Funkenknall verwendet. Ein Kondensator von 0,5 μF wurde bei einer Spannung von etwa 15 kV (Zweiweg-Röhrengleichrichtung) über kurze, mit Spitzen versehene Leiter entladen. In Vorversuchen bei 28 Tieren wurde die Entfernung der Funkenstrecke vom Ohr variiert und die Empfindlichkeit vor und nach dem AT. mittels der Schwellenmethode für verschiedene Frequenzen kontrolliert (Bestimmung der Lautstärke, die

eben nachweisbare CP. erzeugt). Bei Distanzen unter 50 mm traten Hörverluste auf, die über 60 db betrugen und daher aus technischen Gründen nicht immer quantitativ erfassbar waren. Auf Grund der Vorversuche wurden die Standardbedingungen mit 70 mm Distanz und einer Serie von 30 Entladungen (innerhalb 7–9 s) festgelegt. Die Elektroaudiogramme ergaben 3 verschiedene Typen von Hörstörungen (Abb. 1).

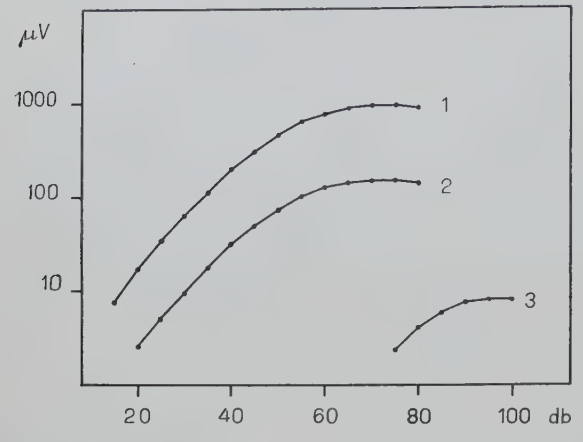


Abb. 2. Gradationskurve der Cochlearpotentiale. Abszisse: Lautstärke in Dezibel; Ordinate: Cochlearpotentiale in μV_{eff} (log). – Meerschweinchen M 424; Prüfton: 4096 Hz., *1* : Kontrolle. *2* : 5 min *post mortem*. *3*: 6 min *post mortem*. Zwischen *2* und *3*: Akustisches Trauma.

In den eigentlichen Versuchen wurden bei 25 Tieren ausschliesslich Gradationskurven für 4096 Hz registriert, wobei supramaximale Prüfreize vermieden wurden. Die akustische Traumatisierung erfolgte bei einer Gruppe von 10 Tieren unter normalen Bedingungen, bei drei Gruppen von je 5 Tieren während vorübergehender Hypoxie (3–4 min nach Blockade der Trachea) oder 5 min bzw. 60 min nach Tötung des Tieres mit Chloroform.

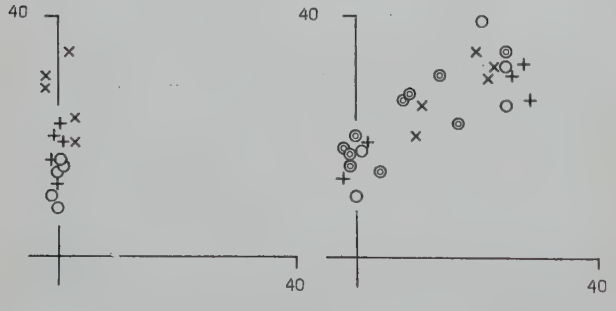


Abb. 3. Wirkung von Hypoxie bzw. Tod (links) und akustischem Trauma (rechts) auf die Gradationskurve der Cochlearpotentiale. Abszisse: Horizontalverschiebung der Gradationskurve (Dezibel). Ordinate: Vertikalverschiebung der Gradationskurve (Dezibel). Abszissenwert + Ordinatenwert = Empfindlichkeitsverlust. – 25 Meerschweinchen: ⊙ normal. ○ 3 min Hypoxie. + 5 min *post mortem*. × 60 min *post mortem*. Das rechte Diagramm zeigt ausschliesslich den Effekt des akustischen Traumas und beinhaltet bei den Gruppen ○, +, × die durch Hypoxie bzw. Tod verursachten Verluste nicht.

Die bei den Tieren aller vier Gruppen durch AT. verursachten Änderungen der Gradationskurve entsprachen mitunter einer einfachen Vertikalverschiebung, wie sie auch beim Anoxie-Effekt auftritt; häufig ergab sich jedoch daneben eine zusätzliche Verschiebung der Kurve in horizontaler Richtung (Abb. 2). Eine hinsichtlich dieser beiden Komponenten durchgeführte Analyse der gesamten Versuchsergebnisse zeigte (Abb. 3), dass die Horizontalverschiebung nur nachweisbar war, wenn gleichzeitig eine Vertikalverschiebung von mehr als 20 db bestand. Der Empfindlichkeitsverlust nach AT. ist demnach insofern komplexer Natur, als eine höhergradige Schädigung nicht nur die Leistung des Potentialgenerators, sondern auch die auf den Generator einwirkende mechanische Energie reduziert. Die in allen Fällen festgestellte Intaktheit von Trommelfell und Mittelohr legt die Annahme nahe, dass auch die zweite Komponente im Innenohr lokalisiert ist.

Wie Abbildung 3 zeigt, hatte der Zustand des Tieres überraschend geringen Einfluss auf die Wirksamkeit des AT., wobei allerdings betont werden muss, dass die Funktion der Intraauralmuskulatur in allen Fällen ausgeschaltet war. Während der mittlere Verlust durch AT. beim lebenden Tier 30 ± 14 db betrug, reduzierte ein AT., das 60 min nach dem Tode des Versuchstieres gesetzt wurde, die 28 ± 5 db unter den Ausgangswerten liegenden Restpotentiale um weitere 45 ± 11 db. Die Versuche mit temporärer Hypoxie ergaben eine additive Wirkung von Hypoxie und AT., wobei nach der Wiederbelebung des Tieres nur mehr der durch das AT. verursachte Empfindlichkeitsverlust nachweisbar war. Nach Békésy[1] übertrifft die elektrische Energie der CP. die mechanische Energie des auslösenden akustischen Reizes, was jedoch nicht für die postmortalen Restpotentiale gilt. Ihre hohe Empfindlichkeit gegenüber AT. lässt die Möglichkeit offen, dass anaerobe Stoffwechselprozesse an ihrer Entstehung beteiligt sind.

H. Bornschein und F. Krejci

Physiologisches Institut der Universität Wien und I. Universitätsklinik für Ohren-, Nasen- und Kehlkopfkrankheiten, Wien, den 19. September 1952.

Summary

Experiments on acoustic trauma were performed in 53 guinea pigs. The consequent fall of the aural microphonics is shown to consist of two different components. An acoustic trauma, effected 60 min after death, reduced the post mortem response by at least the same extent as the normal microphonics in the living animal.

[1] G. v. Békésy, J. Acoust. Soc. Amer. *23*, 576 (1951).

Papierchromatographische Untersuchungen von Frauenmilch, Kuhmilch und Rattenmilch[1]

Aus der Frauenmilch haben Polonovski und Lespagnol[2] zwei Zucker isoliert, die sie als Gynolaktose und Allolaktose bezeichnet haben. Neben Laktose, Gynolaktose und Allolaktose vermuteten sie in der Frauenmilch Spuren von Glukose, Galaktose und anderen, auch stickstoffhaltigen Zuckern sowie Aminosäuren und Peptone.

[1] Während die Ergebnisse dieser von G. Malyoth inaugurierten Problemstellung ihm noch teilweise vorgelegen haben, ist der alleinige Verfasser des Textes H. W. Stein.

[2] M. Polonovski und A. Lespagnol, C. r. Acad. Sci. *192*, 1319 (1931); *195*, 465 (1932); Lait *12*, 738 (1932).

Wir haben nun versucht, mit Hilfe papierchromatographischer Methoden einen Überblick über die in der Frauenmilch vorkommenden Zucker zu gewinnen, wobei wir unsere Untersuchungen auf Kuhmilch und Rattenmilch ausgedehnt haben. Bei der Untersuchung von Frauen- und Kuhmilch machte sich dabei der im Vergleich zu den Begleitzuckern sehr hohe Laktosegehalt der Milch störend bemerkbar, so dass benachbarte Zukker mit nur wenig niedrigeren R_f-Werten nicht erkannt werden konnten.

Bei der Rattenmilch, deren Laktosegehalt sehr gering ist[1], treten diese Komplikationen nicht auf. In der Milch von normal ernährten Ratten wurde neben der Laktose ein neuer, stickstoffhaltiger «Zucker» gefunden, der nach der Hydrolyse u.a. Glukose und Galaktose lieferte. Ausserdem sind in der Rattenmilch sehr geringe Mengen von Galaktose und Spuren von Glukose vorhanden. In der Milch von Ratten, die 50% der zugeführten Kohlenhydrate in Form von Galaktose erhielten, fanden wir den Laktose- und den Galaktoseanteil beträchtlich vermehrt[2].

In Frauen- und Kuhmilch konnten wir wenig Glukose und sehr wenig Galaktose nachweisen, in Frauenmilch zudem geringe Mengen einer Aldohexose, die nicht identifiziert wurde. Ausserdem fanden wir je einen stickstoffhaltigen «Zucker», der nach der Hydrolyse Galaktose, Glukose und einen Aminozucker lieferte. Im Hydrolysat des «Zuckers» aus der Frauenmilch wiesen wir zusätzlich die Aldohexose, die auch in freier Form in der Frauenmilch erkannt wurde, sowie zwei Oligosaccharide nach. Der «Zucker» aus Frauenmilch zeigte im Bifidustest[3] nicht die geringste wachstumsfördernde Wirkung. (Auch der Bifiduswuchsstoff aus *B. prodigiosum*[3] verliert bei papierchromatographischen Isolierungsversuchen unter Verwendung von Essigester-Pyridin-Wasser seine Wirkung.) Freie Glutaminsäure fanden wir sowohl in der Frauenmilch als auch in der Kuhmilch.

Versuche. Alle Papierchromatogramme wurden aufsteigend auf Whatman-Papier Nr. 1 ausgeführt. Als Lösungsmittelgemische dienten: A Essigester-Pyridin-Wasser[4], B. Phenol-Wasser[5], C. α-Picolin-Wasser[5] und D. Isopropanol-Eisessig-Wasser[5].

Je 6 cm³ frisch abgedrückter Frauenmilch (F.) (8 Tage *post partum*) bzw. frisch gemolkener Kuhmilch (K.) wurden mit Methanol enteiweisst. Nach der Gefriertrocknung der Filtrate im Hochvakuum wurden die Rückstände mit Wasser aufgenommen. (Wenn die Filtrate statt im HV. auf dem Wasserbad zur Trocknung gebracht wurden, dann enthielt das F.-Konzentrat im Gegensatz zum K.- und R.-Konzentrat Laktulose und zwei weitere Substanzen, welche die Farbreaktionen von Aldohexosen gaben.)

Zur Untersuchung von Rattenmilch (R.) diente uns der Mageninhalt von a) 12 neugeborenen Ratten, die von normal ernährten Tieren abstammten. Es erhielten b) 5 Ratten eine Kost, die 30% Galaktose enthielt[6]. Alle Tiere bekamen Linsentrübungen. Nach 72 Tagen haben 2 Tiere aus dieser Versuchsreihe geworfen. Von 5 neugeborenen Ratten wurde der Mageninhalt verwendet. Der Inhalt der Rattenmägen wurde wie oben weiterverarbeitet.

Die enteiweissten Milchkonzentrate wurden nach Decker[1] präparativ mit (A) chromatographiert. Die Probeentwicklung auf Zucker ergab bei F. 5 Zonen und bei K. und R. je 4 Zonen, die wir von unten nach oben numeriert haben. Die Eluate wurden unter Verzicht auf eine Entsalzung mittels der Technik von Kirby Berry und Cain[2] papierchromatographisch geprüft. Wir erkannten dabei F.II, K.II und R.II als Laktose, F.III, K.III und R.III als Galaktose und F.IV, K.IV und R.IV als Glukose. F.V gibt die Farbreaktion einer Aldohexose und besitzt in (A) einen etwas kleineren R_f-Wert als Xylose. Die Fraktionen F.I, K.I und R.I gaben eine positive Ninhydrinreaktion und Blaufärbung mit Azetylazeton/p-Dimethylaminobenzaldehyd. Sie waren nicht einheitlich und enthielten 1. freie Glutaminsäure und 2. eine Substanz, die Zuckerreaktionen gab. Nach der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure konnte das Hydrolysat von R.I aus Materialmangel nicht auf Aminozucker untersucht werden. Galaktose und Glukose wurden darin nachgewiesen. In den Hydrolysaten von K.I und F.I fanden wir neben Glutaminsäure Galaktose, Glukose und einen Aminozucker, der bei Verwendung von (A) den gleichen R_f-Wert wie Laktose, bei Verwendung von (B) und (C), nicht aber von (D), den gleichen R_f-Wert wie Tyrosin hatte. Dieser Aminozucker gab die charakteristische rote Färbung mit Azetylazeton/p-Dimethylaminobenzaldehyd[3]. Im Hydrolysat von F.I erkannten wir zusätzlich F.V und 2 Oligosaccharide.

Anmerkung während der Korrektur. Aus der inzwischen erschienenen Arbeit von R. Kuhn, «Vitamine der Milch», Angew. Chem. *64*, 493 (1952) entnehmen wir, dass der von uns beschriebene Aminozucker mit Glukosamin und die von uns angegebene Aldohexose F.V mit Fukose identisch sein dürften.

G. Malyoth†, H. W. Stein,
E. Hörmann und R. Schuler

Forschungslaboratorium der Universitäts-Kinderklinik, München, den 28. August 1952.

Summary

According to our paper chromatographic tests, human, cow's, and rat's milk all contain small quantities of glucose, galactose and glutamic acid, as well as a sugar-like, nitrogen-containing substance of which the hydrolysis products were studied. In human milk only, we found a non-identified aldohexose.

[1] B. L. Herrington, *Milk and Milk Processing* (McGraw-Hill Book Co. Inc., 1948).
[2] E. Hörmann, Diss. München 1952 (in Vorbereitung).
[3] G. Malyoth (†), A. Bauer und E. Serick, *Beitrag zur Wuchsstofffrage des Lacotobacillus bifidus Bergey* (in Vorbereitung).
[4] G. Malyoth und H. W. Stein, Bioch. Z. *322*, 165 (1951).
[5] P. Decker, W. Riffart und G. Oberneder, Naturwissenschaften *38*, 288 (1951).
[6] E. Hörmann, Diss. München 1952 (in Vorbereitung).

[1] P. Decker, Naturwissenschaften *38*, 287 (1951).
[2] H. Kirby Berry und L. Cain, Arch. Biochem *24*, 179 (1949).
[3] S. M. Partridge, Biochem. J. *42*, 238 (1948).

Factors Affecting Ovipositor Development in the Female Bitterling *(Rhodeus amarus* Bloch)

Rhodeus amarus, a small Cyprinid occurring in the greater part of Western Europe, lives in symbiosis with freshwater mussels (Unio, Anodonta). During the spawning period the females develop an ovipositor with which the eggs are deposited in the exhalent sipho of the mollusc. After approximately four weeks the young fish leave the mussel through the exhalent sipho to lead an independent life.

Out of the spawning period, ovipositor growth can be induced artificially by means of sexual hormones (Bret-

SCHNEIDER and DUYVENÉ DE WIT[1]) and narcotics (DE GROOT and DUYVENÉ DE WIT[2]). This report, however, only deals with natural agents affecting the development of the ovipositor during spawning time.

MELTZER[3] has shown that the ovipositor growth is subject to cyclic changes during the spawning season. At fairly regular intervals of 6–8 days, the ovipositor develops to its maximal length. Oviposition only takes place during the days on which "oviposition peaks" are produced.

Since, at least in Western Europe, the ovipositor of the female bitterling develops anew in every spring, the problem arises to what factor(s) this development is due. Is it due exclusively to the lengthening of daylight, the presence of a male and a mussel? Or is it primarily brought about by an intrinsic force or impulse inherent in the animal as such?

To answer this question the following combinations were made.

Aquarium I contained two females, one male and one mussel.
Aquarium II contained two females, no males and one mussel.
Aquarium III contained two females, two males and no mussels.
Aquarium IV contained two females only.

The experiment started on the 1st of April in Bloemfontein (South African *autumn*). The ovipositors were measured in anal fin units once or twice a day. One anal fin unit corresponds with 1/8th part of the stretched proximal anal fin ray. This unit can easily be estimated with the naked eye.

From the experiments, the following facts became apparent:

(1) Ovipositor growth took place in all four combinations. Obviously the presence of a mussel and/or a male is not essential for ovipositor growth under optimal laboratory conditions.

This is in conflict with the results obtained by WUNDER[4] and MELTZER[5]. According to WUNDER the presence of a mussel only is essential to cause ovipositor growth. According to MELTZER the presence of both a male and a mussel is necessary.

As "oviposition peaks" are produced during the absence of males and/or mussels, and then during *decrease* in daylight length, without an increase in temperature, the oviposition stage, in our opinion, is primarily brought about by a spontaneous intrinsic force or impulse.

(2) The qualitative intrinsic ability to produce spontaneous oviposition peaks is, however, secondarily as well as quantitatively assisted by extrinsic agents. This is shown by the observation that in combination III the frequency of the ovipositor growth cycle was halved as compared with that in combination I. In combination IV the frequency was even reduced to a quarter of that in combination I.

(3) Combination II represents a remarkable case, because one of the females assumed the male mode of behaviour. She established a territory around the mussel and on ovulation days of her partner she wagtailed around her, eventually accompanying (but not leading) her to the mussel. She imitated all the phases of male behaviour with the exception of the quivering and fertilisation movements.

The female, which retained her female mode of behaviour, produced a similar ovipositor growth cycle as the fishes in combination I. Obviously, as regards her cyclic ovipositor lengthening, it is immaterial to the female bitterling whether the male mode of behaviour which affects the frequency of the cycle, is exhibited by a male or a female provided a mussel is present.

(4) Finally the intensity of the periodical rapid increase and decrease in ovipositor length appeared to be strongly influenced by the presence of a male and a mussel. In other words: as conditions become infavourable for the normal oviposition process, there is a tendency to retend the oviposition stage.

An extensive publication of these investigations will be published elsewhere.

Acknowledgement. This investigation was partly supported by a grant of the C. S. I. R., Pretoria.

J. J. DUYVENÉ DE WIT

Zoological Department, University of the Orange Free State, Bloemfontain, South Africa, September 18, 1952.

Zusammenfassung

Das Wachstum der Legeröhre hängt im weiblichen Bitterling vorherrschend von einem spontanen, inneren Vorgang ab. Hierauf ist er sekundär und quantitativ von äusseren Faktoren beeinflusst, unter welchen die Gegenwart eines männlichen Bitterlings und einer Teichmuschel das Wichtigste ist.

[1] L. H. BRETSCHNEIDER and J. J. DUYVENÉ DE WIT, *Sexual Endocrinology of Non-Mammalian Vertebrates* (Elsevier Publ. Comp. Inc., New York and Amsterdam, 1947).

[2] B. J. DE GROOT and J. J. DUYVENÉ DE WIT, Acta Endocr. *3*, 129 (1949).

[3] J. MELTZER, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. *50*, 6 (1947).

[4] W. WUNDER, Verh. dtsch. Zool. Ges. (1934).

[5] J. MELTZER, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. *50*, 6 (1947).

Pregnenolone and Δ^{16}-Dehydropregnenolone in Work with Oestrogen-induced Abdominal Fibroids

Contrary to progesterone, MIESCHER's Δ^{16}-dehydroprogesterone has been shown to be void of antifibromatogenic potency (LIPSCHUTZ, BRUZZONE, and FUENZALIDA, 1944)[1]. Since the Δ^{16}-compound is not progestational it was originally thought that loss of antifibromatogenic potency is concomitant with the loss of progestational activity (LIPSCHUTZ, 1944). But subsequently evidence was given that increase of progestational activity of testosterone by substitution with a side chain of 2 carbons at C_{17} is not concomitant with an increase of antifibromatogenic potency (IGLESIAS and LIPSCHUTZ, 1946; summary LIPSCHUTZ, 1950, Ch. 13). It now seems an established fact that antifibromatogenic potency and most probably antitumoral potency in general is an independant faculty of certain steroids (LIPSCHUTZ, 1946, 1947; LIPSCHUTZ, IGLESIAS, and MARDONES[3], IGLESIAS, LIPSCHUTZ, and MARDONES[4].)

Antifibromatogenic steroids are, like progesterone, 3-ketosteroids (desoxycorticosterone, testosterone, dihydrotestosterone). However, against all expectation, pregnenolone has been found to be antifibromatogenic

[1] References before 1950: see LIPSCHUTZ, 1950[2].

[2] A. LIPSCHUTZ, *Steroid Hormones and Tumors* (Williams & Wilkins, Baltimore, 1950).

[3] A. LIPSCHUTZ, R. IGLESIAS, and E. MARDONES, Bull. Cancer *38*, 394 (1951).

[4] R. IGLESIAS, A. LIPSCHUTZ, and E. MARDONES, Nature *167*, 235 (1951).

Group	No. of animals	Oestradiol per day μg	Pregnenolone or Δ^{16}-dehydropregnenolone per day μg	F.T.E.*	Q_{2-3}**	Weight of uterus g
Pregnenolone***	6	42–82	395–570	1·6±0·3	0·17	3·3 (2·5–4·3)
Pregnenolone	7	36–61	229–270	2·3±0·6	0·43	2·9 (1·4–4·2)
Δ^{16}-dehydropregnenolone***	13	33–60	495–844	4·6±0·7	1·4	4·1 (2·0–8·5)

* Medium *F*ibrous *T*umoral *E*ffect. The effect in an animal is characterised by a mark between 0 and 12. See LIPSCHUTZ, VARGAS, *et. al.* (1941).

** Number of tumoral marks 2 and 3 in the group, divided by number of animals. See LIPSCHUTZ and MAASS (1944).

*** Absorption: pregnenolone 0·63 μg per mm²/day; Δ^{16}-dehydropregnenolone 0·65 μg.

only with quantities about 25 times those of the antifibromatogenic threshold quantity of progesterone (IGLESIAS and BRUZZONE, 1948; BRUZZONE *et al.*[1].) The unexpected phenomenon may be explained by the transformation pregnenolone undergoes in the suprarenal, progesterone being one of the first steps of oxydation, as is known from the outstanding work of the Pincus group (HECHTER *et al.*[2].)

It seemed of interest to examine the question whether the antifibromatogenic potency of pregnenolone will be diminished by the double bond Δ^{16} as was to be expected from our comparative work with progesterone and Δ^{16}-dehydroprogesterone.

Experiments. A group of 13 castrated female guineapigs were given a subcutaneous implantation of half an oestradiol tablet and simultaneously 6 to 12 tablets of pregnenolone. Another group of 13 animals was given, besides the oestradiol tablet, 12 to 18 tablets of Δ^{16}-dehydropregnenolone. Results are summarized in the Table.

Notwithstanding all the variations met with in similar work, there is full evidence that Δ^{16}-dehydropregnenolone is not equal to pregnenolone as to antifibromatogenic potency. With oestrogen alone (control animals) the medium fibrous tumoral effect (F.T.E.) is about 4; by adding 400 to 600 μg of pregnenolone per day F.T.E. is considerably diminished and reaches a level such as is found in animals receiving 20 μg of progesterone per day. Antifibromatogenic activity was still evident, though less pronounced, with 230 to 270 μg of pregnenolone per day. The behaviour in the Δ^{16}-dehydropregnenolone group was quite different. F.T.E. with 495 to 845 μg of the Δ^{16}-comp. was not different from F.T.E. in control animals. Oestrogen-induced uterine growth was also counteracted to a certain degree by pregnenolone, whereas no such action was patent with the Δ^{16}-compound.

Thanks are due for a generous gift of pregnenolone and Δ^{16}-dehydropregnenolone to Drs. A. WHITE, Director of Research, and I. V. SOLLINS, Director, Chemical Specialties, New York, and Syntex, Mexico.

ELVIRA MARDONES, R. IGLESIAS, S. BRUZZONE, F. FUENZALIDA, and A. LIPSCHUTZ

Department of Experimental Medicine, National Health Service, Santiago, Chile, October 8, 1952.

Zusammenfassung

Während grosse Dosen von Pregnenolon die Ausbildung abdomineller Fibroide unter der Einwirkung von Östrogenen zu verhindern vermögen (antifibromatogener Effekt), war mit Δ^{16}-Dehydropregnenolon kein solcher Effekt zu erzielen. Die mangelnde Wirksamkeit der letzteren Verbindung lässt sich vielleicht mit ihrer Umwandlung durch die Nebenniere in das bekannterweise unwirksame Δ^{16}-Dehydroprogesteron erklären, vielleicht mit der Annahme einer Unvereinbarkeit der Δ^{16}-Doppelbindung mit antifibromatogener Wirkung.

[1] S. BRUZZONE, F. FUENZALIDA, R. IGLESIAS, and A. LIPSCHUTZ, *Symposium on Steroids* (The Blakiston Co., New York, 1951), p. 72.

[2] O. HECHTER, A. ZAFFARONI, R. P. JACOBSEN, H. LEVY, R. W. JEANLOZ, V. SCHENKER, and G. PINCUS, Rec. Progr. Horm. Res. *6*, 215 (1951).

Nouveaux livres - Buchbesprechungen - Recensioni - Reviews

Symmetry

By HERMANN WEYL

168 pages, 72 figures

(Princeton University Press, 1952)

($3.75)

Es erscheint auf den ersten Blick paradox, dass es unmöglich ist, die Mathematik zu popularisieren, während sie doch jeder exakten Wissenschaft übergeordnet ist und diese Wissenschaften alle populär dargestellt werden können. Der Grund liegt aber im Wesen der Mathematik: sie ist Methode; die Ergebnisse interessieren erst in zweiter Linie.

Wenn sich ein Mathematiker an ein breiteres Publikum wendet, wird man erwarten, dass er an einfachen Beispielen die Fruchtbarkeit einer einheitlichen Methode zeigt. Das ist hier in glänzender Weise geschehen.

Der Gesichtspunkt, unter dem die verschiedensten Erscheinungen betrachtet werden, ist der der Symmetrien. Dieses Wort ist allerdings etwas irreführend, indem für den normal gebildeten Leser der Begriff der Symmetrie bereits durch Axial- und Zentralsymmetrie ausgefüllt ist, während der Begriff der Transformationsgruppen, der hier zugrunde liegt, bedeutend weiter ist.

Wenn nun KLEIN eine Geometrie durch die in ihr enthaltenen Transformationsgruppen definierte, be-

trachtet Weyl die ganze Natur unter diesem Gesichtspunkt: Kristallographie, Biologie, Physik, Chemie, dazu aber auch geistige Belange: Kunst und Mathematik.

Das sehr schön bebilderte Buch kann jedem, der sich für Zusammenhänge interessiert, warm empfohlen werden, gleichgültig ob er Philosoph, Künstler, Mathematiker oder Naturwissenschafter ist. K.-F. Moppert

---

Statistical Methods for Chemists

By W. J. Youden
126 pages
(John Wiley & Sons, New York, and Chapman & Hall, London, 1951)

Das Buch ist eine praktische Anleitung zur statistischen Auswertung von Messwerten und enthält keine mathematischen Theorien und Beweise. Trotzdem stellt es keine blosse Sammlung von Formeln und «Rezepten» dar. Sein Hauptverdienst besteht darin, dass die statistischen Begriffe und Methoden auf eine Weise erläutert und begründet werden, die ihre enge Verknüpfung, ja Identität aufzeigt mit den jedem Chemiker geläufigen Forderungen und Voraussetzungen exakter Laboratoriumsarbeit. Der Verfasser geht von der Überzeugung aus, dass der erfahrene Experimentator meist sehr wohl weiss, was seine Messwerte bedeuten und wie sie zu interpretieren sind; es fehlen ihm aber die Begriffe und das mathematische Werkzeug, um dieses Wissen unzweideutig zu formulieren. Es ist die Absicht des Verfassers, das moderne statistische Begriffssystem zum Formulieren wissenschaftlicher Schlussfolgerungen dem praktischen Chemiker und überhaupt dem wissenschaftlichen Experimentator zugänglich zu machen. Diese Absicht ist in ausgezeichneter Weise verwirklicht.

In den ersten 7 Kapiteln werden behandelt: «Präzision» und «Genauigkeit», der Vergleich von Durchschnitten mittels *t*- oder *F*-Tests, Versuchs- und Stichprobenfehler, die statistischen Masszahlen der geraden Linie (zum Beispiel Eichkurve bei linearer Abhängigkeit), Streuungszerlegung, der Begriff der «Interaktion». Die 3 letzten Kapitel sind dem Planen von Versuchen gewidmet und geben Beispiele und Erläuterungen für das ganze Gebiet, von den einfachsten Versuchsanordnungen an bis zu Experimenten mit mehreren Faktoren, mit Faktorenvermengung und stufenweiser Auswertung.

R. Borth

Annual Reports on the Progress of Chemistry for 1949

Issued by the Chemical Society
Vol. XLVI, 333 pages
(The Chemical Society, London, 1950)

Von den seit 1904 in vorbildlicher Weise von der Chemical Society herausgegebenen *Annual Reports* fasst der vorliegende 46. Band wesentlichste Ergebnisse auf dem Gebiet der allgemeinen und physikalischen, anorganischen, organischen, physiologischen und analytischen Chemie des Jahres 1949 zusammen. Das Kapitel über Kristallographie (D. Crowfoot Hodgkin und G. J. Pitt) berücksichtigt den etwas ausgedehnteren Zeitraum von 1947 bis 1949. Die Referate über allgemeine und physikalische Chemie von A. R. Ubbelohde gliedern sich in Thermodynamik, Chemie der Isotope, Struktur und Eigenschaften der Bindung, Struktur und Eigenschaften von Flüssigkeiten, physikalische Chemie flüssiger und fester Dielektrika, physikalische Chemie fester Zustände, Adsorption- und Oberflächenchemie, Elektro- und Ionenchemie, physikalische Chemie der Makromoleküle usw. Beim weitaus grössten Abschnitt über organische Chemie, woran sich vor allem A. W. Johnson und H. N. Rydon, E. A. Braude, R. E. Bowman und M. V. Tracey beteiligten, trat gegenüber früher eine Änderung ein, indem solche Gebiete besondere Berücksichtigung fanden, welche seit einiger Zeit nicht mehr ausführlich referiert wurden. Es sind dies langkettige aliphatische Verbindungen, Vitamin A und verwandte Polyene, Aminosäuren, Alkaloide und Proteine. Der Abschnitt über Biochemie (C. Rimington, W. F. J. Cuthbertson, R. A. Morton) beschränkt sich auf die Faktoren der Hämatopoese (Folsäure, Vitamin B_{12}), die Karotinoide, das Vitamin A und die Pigmente des Sehaktes. H. Irving, L. A. Woodward, G. Ingram, W. A. Waters und A. A. Smales, welche sich in das Kapitel analytische Chemie teilen, gliedern ihre Ausführungen nach folgenden Gesichtspunkten: gravimetrische Analyse, organische Reagentien für die anorganische Analyse, analytische Anwendung des Raman-Effektes, Analyse organischer Verbindungen, Analyse durch Radioaktivierung, Gasanalyse. Das Buch weist Sach- und Autorenregister auf und ist ausgezeichnet gedruckt. K. Bernhard

---

Die Röntgenbildanalyse

Eine röntgendiagnostische Anleitung für Studierende und Ärzte

Von Erich Saupe †
2. Auflage, neu bearbeitet von W. E. Baensch
244 Seiten mit 224 Abbildungen
(Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1949)
(DM 39.–)

Dieses äusserlich – sowohl was den Einband und das Papier als auch was den Druck, vor allem der Bilder, anbetrifft – vorzüglich ausgestattete Buch bietet inhaltlich auch dem Röntgenologen eine reiche Fülle von Anregung.

Die Kapitel der allgemeinen Röntgendiagnostik werden klar und anschaulich dargestellt, stets mit dem Blick auf die praktische Bedeutung. So sind neben den röntgenoptischen und -photographischen Kapiteln u. a. auch prinzipielle Anleitungen für Durchleuchtungs- und Aufnahmetechnik und für die Auswertung der Befunde gegeben. Die grosse Erfahrung als leitender Röntgenarzt und Lehrer spricht auch aus den Aufsätzen im Anhang des Buches: Wie studiert man Röntgenologie?, Die Stellung der Röntgenologie in der Medizin, Ratschläge zur Organisation des Röntgeninstitutes.

Der Hauptteil des Buches gibt ausgewählte Kapitel aus der Röntgendiagnostik. Die Analyse der wesentlichen Befunde bei Durchleuchtung und Aufnahme wird übersichtlich herausgearbeitet, besonders auch im Hinblick auf die Differentialdiagnose. Reichlich werden Musterbeispiele von Befunddiktaten gegeben. Die schematische Betrachtungsweise wird als Grundlage eines exakten Vorgehens, das nichts Wesentliches übersehen will, gefordert. Die Absicht des verstorbenen Begründers des Buches war es, gegen die Planlosigkeit, mit der Röntgenbilder gelesen werden, anzukämpfen. Und auch Baensch verurteilt den sogenannten genialen Blick. Seine subjektive Darstellungsart macht es leicht und angenehm, das Buch hintereinander zu lesen, wenn dieses auch in vieler Hinsicht ein Nachschlagewerk ist. Dankbar hervorzuheben ist der im Text beigefügte Literaturhinweis auf die wichtigsten, ausführlichen Arbeiten zu den verschiedenen Kapiteln. Im ganzen ein Buch, das jedem Arzt aufs beste empfohlen werden kann.

H. Deuel

Informations - Informationen - Informazioni - Notes

STUDIORUM PROGRESSUS

Concepts of Gene-Structure and Gene-Action Derived from Tetrad Analysis of Saccharomyces[1]

By Carl C. Lindegren[2]

Mendelian Procedure. Mendel conceived of the gene as a stable particle occurring singly in each sex cell and in pairs in the hybrid formed by the fusion of two sex cells. The transmission of genes was analyzed by the distribution of hereditary characters among the progeny of hybrids. The distribution of complementary, mutually exclusive, characters such as brown and blue eyes among the members of a pedigree are the basic data of the geneticist. In higher plants and animals the characteristics can only be diagnosed in organisms carrying two genes–one from each parent. The paired genes are given arbitrary designations (A/a). Since *pairs* of genes are involved, there are three kinds of individuals with regard to a given gene-pair: Aa, AA and aa. The following matings can be made between individuals differing with regard to a single pair: AA × AA, Aa × Aa, aa × aa, AA × aa, AA × Aa, Aa × aa. Predictions concerning the expected frequencies of the different types of offspring are worked out by a "checkerboard" diagram. In the most complex mating (Aa × Aa), each diploid parent can form 2 kinds of sex cells, A and a.

		Sex cells of an Aa male	
		A	a
Sex cells of	A	AA	Aa
an Aa female	a	Aa	aa

The diagram shows that three kinds of offspring are expected in the ratio of 1AA:2Aa:1aa, if each hybrid produced equivalent numbers of A and a gametes. The gene for brown eyes (A) is dominant to the recessive gene for blue eyes (a); both AA and Aa individuals are brown-eyed and indistinguishable. Their genetical constitutions can only be determined by the kinds of offspring which they produce. An Aa × Aa mating will yield some blue-eyed (aa) offspring while an AA × AA (or AA × Aa, or AA × aa) mating yields only brown-eyed offspring. The characteristics of the sex cells were inferred from the kinds of mature plants and animals produced; no direct data on the composition of the sex cells themselves were available. It was concluded that interaction does not occur between the two complementary members of a gene pair (A/a) in the hybrid but that each gene maintains its integrity throughout the life cycle.

"Good" Mendelian Genes. Geneticists frequently speak of genes as if they fall into two natural categories: "good" and "bad". A "good" gene is easy to diagnose (especially in combinations with others), is relatively unaffected by environment, does not diminish vigor to an unusual extent, and usually gives regular ratios. "Bad" genes have one or more of the opposite characteristics. Classical Mendelian genetics is based on the analysis of data involving hybrids carrying "good" genes. Genetical analysis of a species with too many "bad" genes is difficult, if not impossible, along classical lines; geneticists often say that such organisms are "poor" genetical material and therefore cannot be studied properly. Even in the "best" species, characters are found which, although obviously gene-controlled, do not behave regularly. Genes controlling characters of this type were "bred out" of stocks, since they complicate linkage calculations. Pioneer geneticists concentrated on the study of genes which had been selected for regularity of behavior. The preference of the pioneer geneticist for the stable genes is no more reprehensible than the preference of the biochemist for easily crystallizable enzymes. The fact that he dealt almost exclusively with stable characters helps to explain his conviction that interaction between alleles does not occur in a heterozygous hybrid.

Tetrad Analysis. In sexual reproduction the sex cells are formed during the reduction divisions in which a single hybrid cell forms a tetrad of four cells each with a single set of chromosomes. Actually, if the basic assumption of the Mendelian theory is correct, and each tetrad produced by a hybrid male contains 2A and 2a sperm, each tetrad should be represented as AAaa. Since only the mature progeny (AA, Aa or aa) can be characterized, a direct test of this assumption is not possible using maize or *Drosophila*. Let us suppose that, instead of only AAaa tetrads, five different kinds of tetrads were formed by an Aa heterozygote (AAAA, AAAa, AAaa, Aaaa, and aaaa). If the complementary types (AAAA, aaaa, and AAAa, Aaaa) occurred in equal numbers, the sex cells produced by the male would be half A and half a in agreement with the checkerboard diagram.

This hypothetical case reveals that, in the absence of direct tetrad analysis, the conclusion that all tetrads are regularly Mendelian is purely inferential. When an aa individual is mated to an Aa hybrid and the offspring are half of the dominant type (Aa) and half of the recessive type (aa), it can be concluded that half of the sex cells of the hybrid carried the dominant gene (A) and half carried the recessive gene (a). The further inference that each hybrid cell produced an AAaa tetrad is not justified. If five different types of tetrads were produced, a statistical equivalence of A and a sex cells could result. Since the view that genes in a hybrid do not interact is based on this inference, direct tetrad analysis is required to test its validity.

Gene Conversion

A striking advantage of yeasts[1] and other fungi is their adaptability to direct tetrad analysis (Fig. 1). Four spores in a single tetrad contain the four nuclei produced by the reduction divisions of a single nucleus and each gives rise to a culture which can be characterized directly without the interference of dominance or recessiveness. Much of the data obtained from direct tetrad analysis of yeasts and other fungi has been consistent with the Mendelian concept, but many exceptions have occurred which cannot be explained on the conventional Mendelian theory.

The theory of gene conversion was first proposed by Winkler[2] at a time when tetrad analysis was being

[1]This work has been supported by research grants from Southern Illinois University, The National Cancer Institute of the National Institutes of Health, U. S. Public Health Service and Anheuser-Busch, Inc.

[2] Biological Research Laboratory, Southern Illinois University, Carbondale, Illinois.

[1] Carl C. Lindegren, *The Yeast Cell, Its Genetics and Cytology* (Educational Publishers, Inc., St. Louis, 1949).

[2] H. Winkler, Biol. Zbl. *52*, 163 (1932).

exploited in Europe by Kniep, Brunswick, and von Wettstein. Winkler saw that Mendel's predictions concerning the ratios expected following reduction were not realized experimentally in *Hymenomycetes* and *Mosses*. At that time the Morgan school was successfully exploiting *Drosophila* genetics and had no first hand contact with tetrad analyses. The fact that chromosomes could be mapped accurately on the assumption that they broke and reunited by "crossing-over" had been established beyond any reasonable doubt. In Europe, however, *Drosophila* genetics did not have so many adherents, while significant advances were being made in the tetrad analyses of *Hymenomycetes* and *Mosses*. This difference of emphasis in two great centers of genetical study was intensified by the isolation of Germany during the war and made it possible for Winkler to accept the irregularities encountered by Kniep as valid justification for rejecting the crossing-over theory; he chose to explain all recombination as the result of gene conversion and hotly defended his views. In 1932 Stern[1] showed that in a *Drosophila* with a chromosome marked visibly at both ends, genetical recombination coincided with the visible occurrence of transfer of the ends of the chromosomes. Although his data prove that chromosomes break and reunite and thereby effect the recombination of genes, they provide no explanation for irregular tetrad ratios and do not apply to the analysis of the tetrads on which Winkler had based his theory of gene conversion. Stern showed that Winkler was wrong in proposing that *all* recombination was the result of gene conversion; he did not prove that gene conversion does not occur.

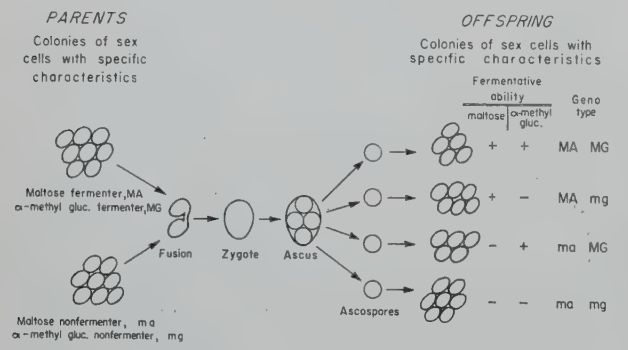


Fig. 1.—Direct tetrad Analysis.

Gene conversion comprises the interaction between alleles (A and a) in a heterozygote (Aa) resulting in either the loss of capacity of a dominant allele (A → a; + → –) or the gain of capacity by a recessive allele (a → A; – → +). The phenomenon of gene conversion in *Saccharomyces* was established by tetrad analysis of yeast hybrids using the gene "markers" controlling ability to ferment maltose and alpha-methyl glucoside. The enzymes involved are highly specific: The gene controlling alpha-methyl glucoside fermentation produces an enzyme which does not act on maltose[2]. The gene controlling maltose fermentation produces an enzyme which does not act on alpha-methyl glucoside. Gene conversion was demonstrable as gain or loss of ability to adapt to and ferment either maltose or alpha-methyl glucoside. For example, hybrid yeasts heterozygous for the ability (and inability) to ferment alpha-methyl glucoside (+/–) often produce tetrads containing one fermenter and three nonfermenters of alpha-methyl glucoside, (+ – – – instead of + + – –) indicating loss at the reduction division by one of the dominant alleles of capacity to ferment alpha-methyl glucoside (+ → –). The reverse (an excess of dominants in a tetrad) occurs less frequently. Conversion has been found in one member of a pair of genes, for example, MG/mg (alpha-methyl glucoside fermentation) without affecting another pair MA/ma (maltose fermentation). Since both of these genes are on the same chromosome, it is concluded that the effect is due to a direct change in the gene itself rather than an anomaly of chromosomal behavior.

MG/mg

MA/ma	++++	+++–	++––	+–––	––––	TOTAL
++++	1	1	2	0	0	4
+++–	1	1	4	3	0	9
++––	1	5	171	32	4	213
+–––	0	0	3	0	0	3
––––	0	0	0	1	0	1
TOTAL	3	7	180	36	4	230

Fig. 2.—The checkerboard diagram is bounded at the top by the 5 types of asci produced by segregation of MG/mg and bounded on the left by the 5 types of asci produced by the segregation of MA/ma. The squares are numbered from left to right, 1 to 25. The maltese cross formed by the central row and the central column includes the asci in which either MA/ma or MG/mg segregated regularly. The four sets of corner squares cut off by heavy lines contain the tetrads in which irregular segregation of both gene-pairs occurred. The central square (13) contains the tetrads in which both pairs of alleles segregated regularly.

According to Mendelian theory the segregation of a (+/–) heterozygote produces a tetrad with two positive and two negative segregants (+ + – –). All asci heterozygous for MA/ma and MG/mg in which four spores survived and were diagnosed were collected in a single Table and are presented graphically (Fig. 2)[1]. Regular segregations occurred in most asci. Instead of the single type of tetrad expected on Mendelian theory, all five possible types of tetrads (see p. 75) occurred. Since there are five types of tetrads with regard to each pair of characters, 25 different types of tetrads are possible, when both pairs of factors are considered. Each of the different kinds of tetrads is given a specific number (in the upper left hand corner of the squares in Fig. 2). No representatives of some of the combinations appeared. This is indicated by a large zero in the numbered square. Of 230 tetrads 180 segregated regularly (+ + – –) with regard to the ability to ferment alpha-methyl glucoside and 213 segregated regularly (+ + – –) with regard to the ability to ferment maltose. In 171 tetrads both pairs of factors segregated regularly (Fig. 1). Only 4 of the 230

[1] C. Stern, Biol. Zbl. *52*, 67 (1932).

[2] Carl C. Lindegren and G. Lindegren, Proc. Nat. Acad. Sci. *35*, 23 (1949). – Shlomo Hestrin and Carl C. Lindegren, Nature *165*, 158 (1950); Arch. Biochem. *29*, 315 (1950); Nature *168*, 913 (1951); Arch. Biochem. Biophys. *38*, 317 (1952).

[1] Carl C. Lindegren, J. Genetics (in press).

Genes in Saccharomyces which Control Sugar Fermentation

Sugars	Genes									
Enzyme produced	galacto-kinase	gluco-melibiase	alpha-methyl gluco-sidase	invertase	maltase	alpha-gluco melezitase				
Sugars	GA	ME	MG	SU	MA	MZ	MZ^a	MZ^b	MZ^c	MZ^d
Galactose	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Sucrose	–	–	–	+	–	+	+	+	+	–
Melibiose	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–
Raffinose	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–
Alpha-methyl-glucoside	–	–	+	–	–	+	–	+	–	–
Maltose	–	–	–	–	+	+	+	+	+	+
Turanose	–	–	–	–	+	+	+	+	+	+
Melezitose	–	–	–	–	–	+	+	–	–	–

tetrads were in the category indicated by the squares 16 to 25, inclusive. These are the asci in which a segregation for maltose follows the pattern + – – – and – – – –. No asci of types 4, 5 and 10 were encountered. These asci are characterized by an excess of maltose-positives and a deficiency of alpha-methyl glucoside-positives. Only 8 of 230 asci were encountered in the four sets of corner squares cut off by the heavy lines, while 222 of the 230 tetrads are confined to the maltese cross formed by the central row and central column. This is the region in which one of the pairs of factors segregates regularly. Irregularities affecting both segregations simultaneously, therefore, are extraordinarily rare. In the segregation of a polyploid, irregularities occur affecting many segregating factors[1]. Since the genes for maltose and alpha-methyl glucoside are on the same chromosome, this type of segregation would also occur in a trisomic. The rarity of simultaneous disturbance of the two different segregations indicates that polyploid and trisomic segregations are either very rare or are absent from this pedigree and do not account for all the non Mendelian behavior.

Inspection of the different families from which these data were obtained showed that they were not homogeneous with regard to the occurrence of irregularities suggesting that the mechanism by which the gene becomes incapable of producing sufficient enzyme to register a positive test is under genetical control. In two of the 25 families only a single type of irregularity was found, namely, that in which a simultaneous excess of dominants of both types occurs in a single ascus. One ascus of type 1 and one of type 2 together with 16 regular asci (type 13), with no other abberations, were found in this group. These two individual tetrads could have arisen from 2 isolated tetraploid zygotes in a family which was otherwise regularly Mendelian.

The high frequency of conversions of MG to mg which is not accompanied by an effect on MA/ma is clear evidence that a non-specific defect in fermentative ability is not involved. The independence of the conversion of MG to mg from effects on MA (on the same chromosome), and the absence of non-specific effects, suggests that conversion is due to an effect directly on the gene.

It was also shown by the study of "late" fermenters that the + and – genes do not differ from each other by a simple qualitative "all or none" difference, but that they differ in a quantitative manner in their potential capacity to mutate. The non fermenter genes which arise by conversion from + to – differ from the more stable – genes in the inbred stock. It was concluded that the "late" cultures are not complete negatives but contain some + substance. "Late" cultures are those which were originally non-fermenters but in which a "spontaneous" vegetative mutation (as contrasted to meiotic conversion) to fermentative ability occurred, and in the presence of the selective medium containing maltose or alpha-methyl glucoside, the mutants increased until they eventually produced a sufficient population to effect delayed but complete fermentation of the substrate. The "late" cultures carry genes which are distinguished by the high frequency with which they achieve the + condition in a medium in which the + gene has a selective advantage. This phenomenon suggests that conversion of + to – frequently involves a partial change which can be reversed.

Gene Conversion in a Multiple Allelic Series

In analyzing the conversion of the maltose and alpha-methyl glucoside genes, a + → – transformation (or the

[1] Carl C. Lindegren and G. Lindegren, J. Gen. Microbiol. *5*, 885 (1951).

Fig. 3.—Comparison of the action of the MZ gene and one of its alleles.

The gene, MZ, is adaptively stimulated by	maltose or turanose or sucrose or alpha-methyl-glucoside or melezitose	to produce the enzyme	which acts on
MZ^d (an allele of MZ) is adaptively stimulated by	either maltose or turanose, *but not by* sucrose or alpha-methyl glucoside or melezitose	alpha-gluco-melezitase	maltose, turanose, sucrose, alpha-methyl glucoside, and melezitose

(1) The genes differ only in their ability to respond to the excitation of different sugar molecules. (2) Excitation of the different alleles results in the production of the same enzyme. Therefore, (3) the gene and the enzyme are different and (4) the enzyme is non specifically elicited at some site other than the site of the gene. (5) The union of gene and substrate is the exciting event, the effect of which is transmitted to the site at which enzyme is produced.

reverse) was observed. Much more information can be derived from the analysis of a gene which occurs in a greater variety of states. A series of multiple alleles of the MZ gene exists[1] and the dominant form can be converted into a number of different recessive types.

Familiarity with the different genes controlling sugar fermentation in *Saccharomyces* (Table) was helpful as a background to the genetical analysis of the unusually interesting MZ gene-system. The MZ gene in its fullest potency is capable of responding adaptively to at least 5 different substrates: maltose, turanose, sucrose, melezitose, and alpha-methyl glucoside, but not to raffinose. Exposure to each of these different substrates elicits an adaptive response which results in the production of the same enzyme, alpha-gluco-melezitase, characterized by the ability to attack alpha-glucosides containing a terminal glucose molecule[2]. The multiple alleles of the MZ locus are differentiated by specific losses of fermentative ability. The capacities most easily lost are: (1) ability to ferment the alkyl-alpha-glucoside, alpha-methyl glucoside and (2) ability to ferment the trisaccharide, melezitose. These losses produce cells carrying alleles (1) capable of growing in maltose, turanose, sucrose and melezitose (but not alpha-methyl glucoside) and (2) capable of growing in maltose, turanose, sucrose and alpha-methyl glucoside, but not melezitose. The ability to ferment maltose is rarely lost, and the ability to ferment turanose is usually retained together with the ability to ferment maltose, but turanose is such an expensive sugar that extensive experiments on this point have not been carried out. The ability to ferment sucrose is occasionally lost but is retained more successfully than the ability to ferment either alpha-methyl glucoside or melezitose. A yeast carrying an allele of MZ may be capable of growing in and fermenting maltose but incapable of growing in sucrose, alpha-methyl glucoside or melezitose. After adaptation to maltose, it can ferment sucrose, alpha-methyl glucoside and melezitose. Related experiments have demonstrated that after adaptation to any one of its specific substrates, MZ produces the same enzyme, alpha-gluco-melezitase. The topography of the substrates appears to be involved in the maintenance of fermentative abilities: (1) MZ most frequently loses ability to respond to the two asymmetrical substrates, namely, the alkyl-alpha-glucoside and the trisaccharide, melezitose, but retains its functional activity toward the symmetrical maltose most efficiently. (2) Sucrose inhibits adaptation to maltose by cultures carrying the allele of MZ capable of growing on maltose but incapable of growing on sucrose[2]. (3) Similar inhibitory effects of related compounds occur in the adaptation to maltose and alpha-methyl glucoside[3] of the cultures carrying MA and MG genes. These data suggest that the adaptive reaction of a gene to a substrate corresponds to the capacity of the substrate to fit a topographical surface at the locus of the gene and that this surface may be blocked by substances with related topographies which are incapable of stimulating the production of enzyme.

Enzyme production by MZ is non-specific. This is shown by the fact that a culture capable of adapting to maltose (but incapable of growing on sucrose, alpha-methyl glucoside or melezitose) can produce an enzyme capable of fermenting sucrose, alpha-methyl glucoside and melezitose after adaptation to maltose. This indicates that the gene is not itself the enzyme and that the genes in the allelic series all produce the same enzyme but differ from each other only in their capacity to be excited by different substrates. The enzyme, therefore, is non-specifically elicited, since any one of five different exciters induces the production of the same enzyme.

The production of enzyme by the MZ gene-system is conceived to occur in three steps: (1) The first step, at the site of the gene, involves a reaction between a "receptor" on the gene surface and the adaptive substrate. (2) The final step is the non-specific action of producing enzyme, presumably at a site different from the site of the gene. (3) The reaction between substrate and receptor produces an excitation which initiates enzyme production. Deformation of the gene may render it non-responsive to certain substrates, but does not affect the type of enzyme produced in the final step. Multiple allelism, in this instance, corresponds to a series of specifically different deformations of the receptor of the gene limiting its capacity to respond to the exciting effects of different substrates.

Enzyme Template Genes

The genes controlling sugar fermentation in the Carbondale breeding stock have been specifically selected for the capacity to differentiate "all or none" fermentation. "Non-fermenters" are completely incapable of growing on the substrate or of producing an enzyme capable of acting on the substrate. They may be assumed to differ fundamentally from genes in *Saccharomyces* which are characterized by relatively reduced fermentative activity with regard to carbohydrates. The "all or none" genes have been designated "enzyme-template" genes[1]. An interesting fact in this connection is that mutation from non fermenter to fermenter of galactose occurs only in the presence of galactose; galactose is the mutagen. It is inferred that galactose acts as a specific template for the gene model, and that some non fermenters carry a gene with a deformed template which can be molded into effective shape by contact with galactose. On this view the transferable gene component involved in conversion is a mirror-image[1] of the substrate and the mutagenic action of galactose results from the reshaping of the mirror-image surface of the "receptor" component of the gene by contact with galactose itself.

The Phylogeny of Genes

The genetical analysis of yeasts has also thrown light on the phylogeny of genes since it has been discovered that genes controlling the production of enzymes acting on related substrates are located near each other[2]. The gene MZ is closely linked to the gene MA which controls the ability to ferment maltose. The genes, MA and MG were shown by an experiment involving a cross-over suppressor (presumably an inverted section of a chromosome) to be on the same chromosome, therefore, MA, MZ, and MG are on one chromosome. The gene SU, controlling the fermentation of sucrose and raffinose, is linked to MG in some experiments and is, therefore, also on the MA chromosome. Each of these four genes controls the production of enzymes acting on an alpha glucoside. Each gene produces a different enzyme.

The gene MA controls the fermentation of maltose and turanose by an enzyme which never shows activity toward sucrose, melezitose or alpha-methyl glucoside. It is closely linked to MZ which controls the fermentation

[1] Carl C. Lindegren and G. Lindegren, Genetics (in press).
[2] N. J. Palleroni and C. C. Lindegren, J. Bact. (in press).
[3] Shlomo Hestrin and Carl C. Lindegren, Arch. Biochem. *29*, 315 (1950); Arch. Biochem. Biophys. *38*, 317 (1952).

[1] S. Emerson, Ann. Mo. Bot. Garden *32*, 243 (1945).
[2] Carl C. Lindegren and G. Lindegren, Nature *170*, 965 (1952).

of maltose, turanose, sucrose, melezitose and alpha-methyl glucoside. This suggests that MZ arose from MA and achieved capacity to ferment sucrose, melezitose and alpha-methyl glucoside, and that the more recently acquired capacities are the more readily lost. The MZ^d allele of MZ resembles MA closely since both confer the ability to adapt to and ferment both maltose and turanose and not sucrose, raffinose, melezitose nor alpha-methyl glucoside. However, cells carrying MZ^d which have been grown on maltose or turanose have the ability to ferment sucrose, melezitose, and alpha-methyl glucoside, while cells carrying MA after growth in maltose or turanose do not acquire significant capacity to ferment sucrose, alpha-methyl glucoside nor melezitose.

KLUYVER[1] pointed out that lactose fermenters are not capable of fermenting maltose and vice versa. The fact that these two characters are mutually exclusive suggests that the gene controlling lactose fermentation is an allele of MA, and that the ability to ferment lactose originated by the transformation of MA into a gene capable of controlling the fermentation of lactose. No breeding experiments have been performed showing that the lactose gene is linked to the others on the maltose chromosome; all attempts to analyze hybrids of lactose and maltose fermenters have been unsuccessful[2].

GA which controls the fermentation of galactose and ME which controls the fermentation of melibiose, a disaccharide containing glucose and galactose, are on the same chromosome. The capacity to ferment galactose is relatively widely distributed among yeast, while the ability to ferment melibiose is relatively rare, and it may be assumed that the original locus was GA. GA and ME are also classified as enzyme-template genes since stocks carrying the recessive allele are completely incapable of utilizing either of these substrates.

Unequal Crossing-Over

The fact that the genes which control the fermentation of closely related sugars are on the same chromosome suggests strongly that they have a common origin. The original gene in the alpha glucoside series may be MA, because the ability to act on maltose is wide-spread throughout the yeasts. Duplicates of the MA locus may have been produced through the mechanism of unequal crossing-over. This phenomenon was originally discovered by STURVEVANT[3]. ALEXANDER and BRIDGES[4] suggested that unequal crossing-over might be important in evolution by making the chromosomes longer through the duplication of small sections. An unequal cross-over near the MA locus would produce one chromosome with two MA genes and one with none. If one "extra" MA locus mutated to a form which conferred the ability to metabolize some other saccharide, the new gene would become a permanent part of the genome. It is assumed that SU, MG and MZ arose from MA in this manner, and that ME may have arisen similarly from GA.

Direct Action of the Gene

It is proposed that the gene exerts its effect by a direct action in the sense that the impingement of an exciter on the surface of the gene results in a single event which stimulates an effector site directly in the production of enzyme. This view differs from the plasmagene theory[1] which considers the possibility that the gene may be stimulated by substrate to cast off a duplicate of itself which acts as the enzyme and multiplies independently of the gene in the presence of substrate. On this theory exposure of the cell to an adaptive substrate would produce a condition resembling the invasion of the cytoplasm by a pathogenic virus.

The plasmagene theory is based on the fact that during adaptation to a specific substrate, the Q_{CO_2} of adapting cells increases in such a manner that the graph of Q_{CO_2} or CO_2 production yields a sigmoid curve. The Q_{CO_2} at a given time was assumed to be a direct measure of the amount of enzyme present, and since the "enzyme" appeared to increase in an autocatalytic manner, it was inferred that the enzyme itself was a self-duplicating particle. It has recently been shown[2] that there is no relation between the shape of the Q_{CO_2} curve and the actual amount of enzyme produced. During early stages of adaptation the adaptive enzyme converts the sugar into stored reserve and considerable amounts of enzyme are present in the cell at a time when little or no CO_2 is being evolved.

The analysis of the MZ gene-system has shown that the gene is not itself the enzyme. This suggests that the gene effects the production of a molecule which confers specificity to the enzyme. The chromosomes lie in the nuclear sap which contains little or no protein and are separated from the cytoplasm by the nuclear membrane which is impermeable to protein. It is proposed that a specificity-conferring molecule produced by gene action diffuses through the nuclear membrane and confers specificity on one of the cytoplasmic proteins. The findings of VON EULER and JANNSON[3] (confirmed by SPIEGELMAN, REINER, and MORGAN[4]) show that galactose adaptation results in the production of an apoenzyme while the coenzyme is present in both unadapted and adapted cells. This makes it seem probable that the specificity-conferring molecule differentiates a cytoplasmic protein and that adaptation is the result of a small change in protein already present rather than the synthesis of new protein.

Gene Reproduction

It may be inferred from the concept of conversion that each locus in a fully potent phenotype carries a large number of transferable gene components distributed in a circlet around the chromosome. Conversion would involve the transfer of these functional components from one locus to another in an unequal manner at the time of reduction. If a relatively large number of the components were required to produce the phenotype, mutation from the non-fermenter to the fermenter could occur, provided an increase in the population of transferable components took place at a more rapid rate than the division of the foundation structure of the chromosome to which they were attached. If each gene is considered as a site to which thousands of functional particles are attached on the outside of an otherwise inert chromosome, the concept of gene reproduction is

[1] A. J. KLUYVER (Thesis, Technische Hogeschoole, Delft, 1914).
[2] CARL C. LINDEGREN, *The Yeast Cell, Its Genetics and Cytology* (Educational Publishers, Inc., St. Louis, *1949*).
[3] A. H. STURTEVANT, Genetics *10*, 117 (1925).
[4] J. ALEXANDER and C. B. BRIDGES in: J. ALEXANDER, *Colloidal Chemistry* (The Chemical Catalog Co., New York, 1928).

[1] S. SPIEGELMAN, Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol. *11*, 256 (1946).
[2] A. L. SHEFFNER, Nature (in press).
[3] H. VON EULER and B. JANNSON, Z. physiol. Chem. *169*, 226 (1927).
[4] S. SPIEGELMAN, JOHN M. REINER, and IDA MORGAN, Arch. Biochem. *13*, 113 (1947).

much simplified. Any longitudinal splitting of the chromosome will partition two qualitatively equivalent parts which may or may not be quantitatively equivalent.

The Autonomy of Cellular Organelles

The capacity of a cell for continuous growth is the result of a specific structural association of the different organelles which make up the cell[1]. Cytological examination of the yeast cell has shown that many of the organelles (the cell wall, the plasma membrane, the mitochondria[2], the nuclear membrane, the centrosome and the centrochromatin) have the same integrity and continuity in time that characterizes the chromosomes; they cannot arise *de novo*. Most of these cellular components divide in a manner which does not provide for precise transmission of specific portions to each daughter cell. The absence of a method for division into two precisely equivalent fractions suggests that they may be relatively homogeneous. There is no reason to assume that one of these cellular components is any more important than any other, or that any one directs the activities of any of the others, except that certain genes are the sole source of their respective enzymes by the enzyme-template mechanism. The cell can function only if all its component parts are present in proper structural correlation and in adequate amounts. There is no reason to assume that any of the components is unique in the manner in which it reproduces itself; the present hypothesis proposes that they all reproduce by the simple accretion of molecules like those which they contain, and it is their association with each other in an adequate milieu which provides the molecules necessary for their increase in size. Control of the growth process could obtain if each of the permanent organelles were rate-limiting; when any one is present in less than the minimal amount, the others cannot obtain the supply of molecules necessary for maintenance and increase until the deficient organelle increases sufficiently to make its required contribution adequate.

The chromosomes differ from the other permanent organelles in their high degree of linear heterogeneity. Mutations usually constitute defects or deletions in the heterogeneous chromosomes. The deficiency in the organism caused by the absence of the contribution ordinarily made by the intact region of the chromosome becomes apparent because the rest of the chromosome produces sufficient material to enable the defective cell to continue to grow, although the result is slightly different from normal. The survival of the defective mutant has led to the view that genes are structures which differ from other cellular components by the specific ability to *reproduce variations of themselves*, but this is fundamentally incorrect. It is correct to say that when a defect occurs in a small segment of a chromosome, the organism can carry on, but in a changed condition, because of the absence of the contribution previously made by that region now called the mutant gene.

Zusammenfassung

Die mit Tetradenanalyse durchgeführten Untersuchungen fordern eine grundsätzliche Modifikation der Mendel-Theorie. Die Experimente führen zur Annahme, dass das Gen eine grosse Zahl übertragbarer Bestandteile trägt, die ringförmig um das Chromosom gelagert sind. Diese Teilchen können bei der Reduktion ungleichmässig auf die Allele verteilt werden. Gewisse Gene werden als «Enzym-Matrizen-Gene» (enzyme-template) bezeichnet, und ihre übertragbaren Bestandteile werden als Spiegelbilder des Substrats aufgefasst. Die Untersuchung einer multiplen Allelserie eines Enzyme-template-Gens ergab, dass das Gen nicht selbst das Enzym darstellt, sondern nur als eine Rezeptorstelle wirkt, die durch die Einwirkung des Substrats angeregt wird. Dies führt zur Bildung des Enzyms.

[1] Carl C. Lindegren, Symp. Soc. Exp. Bio. No. 6, 277 (1952).
[2] Balaji Mundkur (in press).

SOCIETATES

I.C.S.U. Abstracting Board

The International Council of Scientific Unions has set up an Abstracting Board (Bureau des Résumés analytiques du C.I.U.S.) with the purpose of facilitating the work of existing well established journals publishing abstracts of original papers in the field of the natural sciences.

In principle, any such journal can seek membership to the Board, which is constituted, under a neutral Chairman, of (a) respresentatives of the interested International Unions, (b) representatives of the Member Journals: together with the Secretary General I.C.S.U. as an *ex officio* member.

A beginning has been made in the field of Physics Abstracting with two Member journals – Physics Abstracts and the Bulletin analytique du C.N.R.S. (France) – represented on the Board of which the present constitution is a follows:

Chairman: Dr. Verner W. Clapp, Assistant Librarian, Library of Congress.
Dean Elmer Hutchisson, Case Institute of Technology, representing the International Union of Pure and Applied Physics,
Dr. J.H. Awbery, representing Science Abstracts,
Dr. G. Kersaint, representing Bulletin analytique du C.N.R.S. (France).
Professor A.V. Hill, Secretary General I.C.S.U.
Secretary: Professor G.A. Boutry, Paris.

Dr. L.H. Lampitt sits as an observer for the International Union of Pure and Applied Chemistry.

The offices of the Secretariat are at the Institut d'Optique, 3, Boulevard Pasteur, Paris XV°, where work has already begun with the aid of a special subvention from UNESCO. The Secretary of the Board will gladly give any information desired about the facilities which can be extended to Member journals.

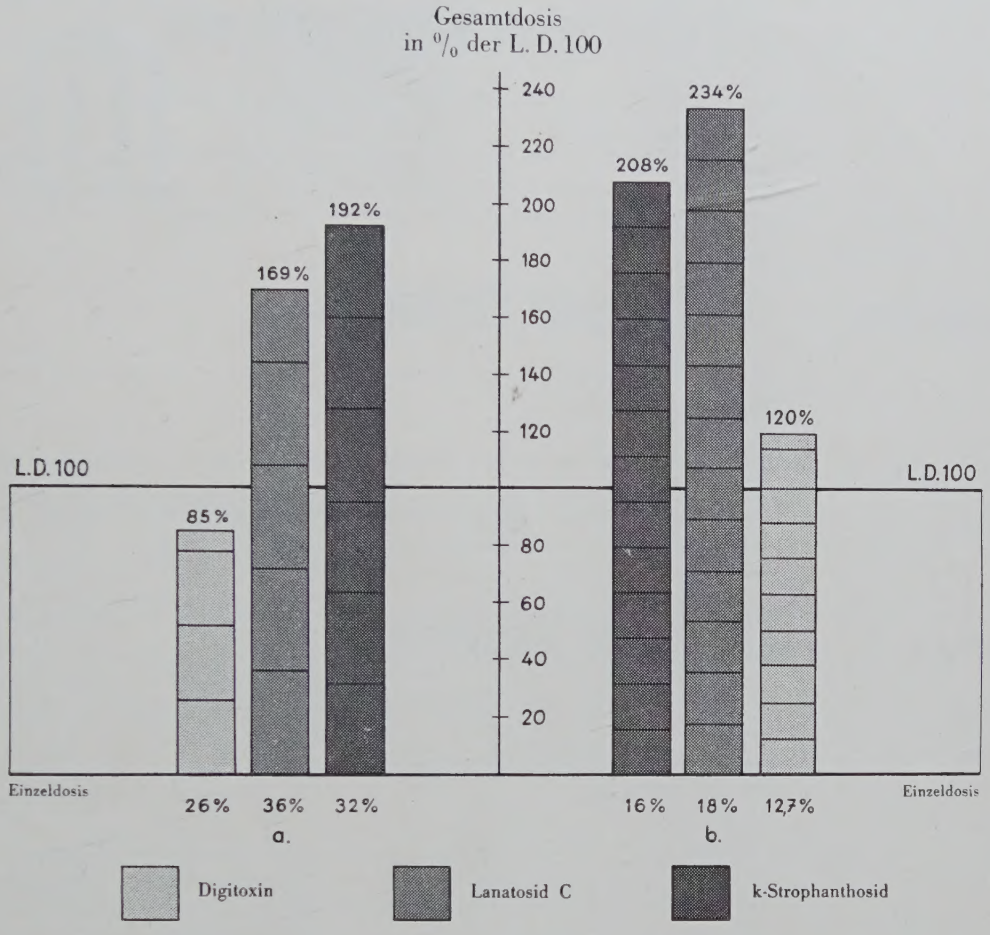
CONGRESSUS

XIII. Internationaler Kongress der Reinen und Angewandten Chemie in Stockholm

29. Juli bis 4. August 1953

Im Zusammenhang mit diesem Kongress wird ein Symposium der Holzchemie in Stockholm angeordnet, und unmittelbar nach dem Kongress findet ein Symposium der makromolekularen Chemie in Uppsala statt. Die Anmeldungen der Teilnehmer müssen spätestens am 1. März 1953 beim Kongressbüro eingegangen sein. Zirkulare mit dem Kongressprogramm sowie Formulare für die definitive Meldung und sonstige Auskünfte sind vom Generalsekretär erhältlich unter der Adresse: Dr. Bengt Sandberg, XIII International Congress of Pure and Applied Chemistry, Stockholm 70, Schweden.

Mit den pharmakologischen Untersuchungen in den Laboratorien der Sandoz A.G. wurde ein wesentlicher Beitrag zur Differenzierung der verschiedenen herzwirksamen Glycoside geleistet.



Relative toxische Kumulation herzwirksamer Glycoside bei chronischer Verabreichung am Ganztier. Es wird diejenige Gesamtmenge eines herzwirksamen Glycosides, welche zum Tod des Tieres führt, verglichen mit der einmaligen letalen Infusionsdosis nach *Hatcher*

a) bei Verabreichung von grösseren Einzeldosen,
b) bei Verabreichung von kleineren Einzeldosen.

Die Versuche demonstrieren die geringe relative toxische Kumulation von Lanatosid C und k-Strophanthosid.

Suter E., Rothlin E. und Bircher R.: „Glykosidwirkung auf Elektrokardiogramm und Myokard".
Helv. Physiol. Acta 7, 1, 1949

SANDOZ A.G. - BASEL

SANDOZ

IM VERLAG BIRKHÄUSER ERSCHEINEN IN KÜRZE:

Buchner

Endosymbiose der Tiere mit pflanzlichen Mikroorganismen

Von Prof. Dr. *P. Buchner*, vormals o. ö. Professor der Zoologie an der Universität Leipzig. 772 Seiten mit 336 Figuren.
Nachdem seit der letzten umfassenden Bearbeitung des Zoologen und Physiologen, Bakteriologen und Mykologen in gleicher Weise interessierenden Gebietes 20 Jahre verflossen sind, wird es in diesem reichillustrierten Buch erneut von seinem besten Kenner erschöpfend behandelt.

v. Buddenbrock

Vergleichende Physiologie

In 6 Bänden. – Von Prof. Dr. *W. von Buddenbrock*, Professor an der Universität Mainz.
Band II: Nervenphysiologie
Rund 390 Seiten mit 183 Figuren.
Inhalt: Nervensystem der Protozoen – Nervenphysiologie der Metazoen – Einleitung und Allgemeines – Coelenteraten – Echinodermen – Enteropneusten – Niedere Würmer – Anneliden – Arthropoden – Mollusken – Tunikaten und Akranier – Wirbeltiere: Grosshirn – Zwischen- und Mittelhirn – Kleinhirn – Medulla oblongata – Rückenmark.

Richter

Elektrische Maschinen

In 5 Bänden. Von Prof. Dr. *R. Richter*, em. Professor an der Technischen Hochschule in Karlsruhe.
Band II: Synchronmaschinen und Einankerumformer
Berichtigte und ergänzte Neuauflage. 724 Seiten mit 519 Figuren und umfangreichen Ergänzungen.
«Das Buch zeichnet sich vor allem durch eine vor keiner Schwierigkeit zurückschreckenden Genauigkeit aus, welche jetzt, wo Einzelleistung und Baustoffbeanspruchung der Maschinen den erreichbaren Grenzen zustreben, eine immer zunehmende Berechtigung erhält. Es wird daher den bauenden Techniker bei Behandlung derartiger Grenzprobleme vor unliebsamen Überraschungen bewahren.» (*Elektr. und Maschinenbau*)

Experientia Supplementum I

Symposium on Present Problems in Nutritions Research
Symposium über Gegenwartsprobleme der Ernährungsforschung
Symposium sur les problèmes actuels de la nutrition

Under the auspices of the International Union of Nutrition Sciences – Unter dem Patronat der Internationalen Union der Ernährungswissenschaften – Sous le patronage de l'Union internationale des sciences de la nutrition. Ca. 300 Seiten, ca. Fr. 36.–.

Verlangen Sie ausführliche Prospekte vom

VERLAG BIRKHÄUSER BASEL/STUTTGART